



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

**ROTTERDAN FERNANDES ABREU**

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS PROPRIEDADES**  
**ELÉTRICAS DA MATRIZ  $Ba_2TiSi_2O_8$ , COM ADIÇÃO DE  $TiO_2$ ,**  
**PARA APLICAÇÕES EM ALTA FREQUÊNCIA (BANDA C)**

**FORTALEZA**

**2024**

ROTHERDAN FERNANDES ABREU

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS DA MATRIZ  $Ba_2TiSi_2O_8$ , COM ADIÇÃO DE  $TiO_2$ ,  
PARA APLICAÇÕES EM ALTA FREQUÊNCIA (BANDA C)**

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2024

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)

---

- A99a Abreu, Roterdan Fernandes.  
Análise da Estabilidade Térmica e das Propriedades Elétricas da Matriz Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, com adição de TiO<sub>2</sub>, para Aplicações em Alta Frequência (Banda C) / Roterdan Fernandes Abreu. – 2023.  
184 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Propriedades dielétricas. 2. Micro-ondas. 3. Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. 4. DRA. 5. Simulação numérica. I. Título.  
CDD 621.38
-

ROTerdan FERNANDES ABREU

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS DA MATRIZ Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, COM ADIÇÃO DE TiO<sub>2</sub>,  
PARA APLICAÇÕES EM ALTA FREQUÊNCIA (BANDA C)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Teleinformática.

Aprovada em 31/01/2024.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA  
Data: 01/02/2024 14:42:39-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

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



---

Prof. Dr. Kleber Zuza Nóbrega  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

DANIEL XAVIER GOUVEIA  
IFCE - Examinador Externo à Instituição



---

Prof. Dr. José Euclides Gomes da Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** EUDES BORGES DE ARAUJO  
Data: 01/02/2024 15:17:39-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo  
Universidade Estadual Paulista (UNESP)

A Deus.

A minha mãe que sempre fez de tudo para  
que eu tivesse melhores oportunidades.

Ao meu pai que sempre me aconselhou  
nas horas mais difíceis.

Ao meu filho Alexander Clarindo  
Fernandes Abreu fonte de inspiração.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus. Somente Ele e meus pais sabem o quão sofrido foi este ano. Me deu forças para continuar quando as minhas falharam por diversas vezes. Foi por meio da fé que pude continuar.

Aos meus pais, Francisco de Assis da Silva Abreu e Maria Laura Fernandes Abreu que sempre me sustentaram com amor e carinho.

Ao meu filho, Alexander Clarindo Fernandes Abreu, que em seu pior dia ainda é um homem muito melhor que eu.

Ao Prof. Dr. Antônio Sergio Bezerra Sombra, pela orientação, pelo exemplo profissional, competência, presteza, paciência e disponibilização da estrutura do LOCEM (Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Telecomunicações).

Aos caros professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática (PPGETI) por toda a contribuição e atenção dedicadas.

Aos professores participantes da banca examinadora, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos amigos do Locem que me ajudaram ao longo dessa jornada (em ordem alfabética): Antônio Jefferson Oliveira da Silva, Daniel Barros De Freitas, Diego da Mota Colares, Felipe Felix do Carmo, Francisco Alekson Chaves Nobrega, Francisco Enilton Alves Nogueira, João Paulo Costa do Nascimento, Juscelino Chaves Sales, Marcelo Antônio Santos da Silva, Samuel Oliveira Saturno, Sebastião Junior Teixeira Vasconcelos, Tallison Oliveira Abreu. Sem sua ajuda, colaboração, companheirismo e muita paciência este trabalho seria impossível. Muito obrigado a todos.

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

Em especial, aos amigos(as) (em ordem alfabética): Ádelis Monique Matos Rolim, Catharine Maria Cavalcante Alves, Claudia Pontes, Daniel Xavier Gouveia, Débora Ribeiro Rabelo, Eduardo Viana Freires, Efigênia Araújo, Emília Ellen Araujo Moraes, Evangelina Andrade de Sousa, Francisco Agostinho de Sousa Filho, Francisco Alisson Oliveira da Silva, Francisco César da Costa Ferreira, José Laércio César dos Reis Júnior, Luis Rafael Meneses de Castro, Maria Áurea Sousa de Santana, Márcio Roque Cordeiro, Marcondes Silva Thé Júnior, Rogério Elssiê, Tércio Lima, Wellington Araújo Junior que sempre estiveram ao meu lado incentivando e acreditando nesse sonho.

“Descobrir o que está além do visível  
requer fé na possibilidade e esperança na  
revelação.”

Erwin Schrödinger

## RESUMO

Este trabalho estudou as propriedades dielétricas na região de radiofrequência e micro-ondas da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS) com adições de  $\text{TiO}_2$  e suas possíveis aplicações como componete capacitivos ou antena ressoadora dielétrica. Utilizou-se a difração de raios - X para a caracterização estrutural dos materiais e o refinamento de Rietveld para confirmação das fases. A análise morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através da Espectroscopia de Impedância Complexa (EI) foram estudadas as relações entre as propriedades elétricas e a microestrutura da matriz e compósitos. O modelo aplicado que melhor descreve o comportamento encontrado nas amostras é o modelo Havriliak-Negami. A partir do EI observou-se que a permissividade relativa dielétrica apresentou valores elevados no BTS10 ( $\epsilon'_r = 2,6 \cdot 10^4$ ) e BTS20 ( $\epsilon'_r = 2,5 \cdot 10^4$ ) o que permite classificá-los como materiais de permissividade colossal. Este é um resultado importante devido ao potencial para aplicações em novos sistemas de armazenamento, dispositivos capacitivos e microeletrônica. Diagramas de Nyquist foram empregados para avaliar a contribuição do grão e do contorno de grão na resposta elétrica das amostras e ajustados empregando um circuito equivalente com duas associações de R-CPE. Todas as amostras apresentaram grãos ( $380^\circ - 460^\circ\text{C}$ ) com caráter condutivo. Já os contornos de grãos são resistivos para todos os compósitos na faixa de temperatura estudada. Também foram obtidos os valores de coeficiente de capacitância de temperatura (TCC) para todas as amostras sendo observado um crescimento no valor de TCC para os compostos em todas as frequências. Além disso, a EI demonstrou que a energia de ativação dos processos termoativados diminui com a adição, indicando uma diminuição no caráter resistivo dos materiais. Com relação a análise das propriedades dielétricas na região de micro-ondas revelaram aumento na permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e diminuição na tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ) das amostras, enquanto que o coeficiente de temperatura de frequência ressonante ( $\tau_f$ ) mostrou uma variação de  $-47,0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  a  $+16,5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Nesta análise ressalta-se a amostra BTS30 que obteve  $\tau_f = -8,41 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  na faixa requerida para aplicações tecnológicas. A simulação numérica apresentou bons ajustes dos dados experimentais, com destaque para ganho e diretividade, variando de 4 dBi a 6 dBi e eficiência de radiação acima de 80%. Os resultados demonstram que as amostras podem operar em eletrônicos de banda C, dispositivos Wi-Fi, sistemas de radar meteorológico, etc.

**Palavras-chave:** propriedades dielétricas; micro-ondas;  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ; DRA; simulação numérica.

## ABSTRACT

This work studied the dielectric properties in the radio frequency and microwave region of the  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  ceramic (BTS) with additions of  $\text{TiO}_2$  and its possible applications as capacitive components or dielectric resonator antenna. X-ray diffraction was used for the structural characterization of the materials and Rietveld refinement to confirm the phases. The morphological analysis of the materials was carried out using scanning electron microscopy (SEM). Using Complex Impedance Spectroscopy (EIC), the relationships between the electrical properties and the microstructure of the matrix and composites were studied. The applied model that best describes the behavior found in the samples is the Havriliak-Negami model. From the EIC it was observed that the relative dielectric permittivity presented high values in BTS10 ( $\epsilon'_r = 2,6 \cdot 10^4$ ) and BTS20 ( $\epsilon'_r = 2,5 \cdot 10^4$ ), which allows them to be classified as materials with colossal permittivity. This is an important result due to the potential for applications in new storage systems, capacitive devices and microelectronics. Nyquist diagrams were used to evaluate the contribution of grain and grain boundary to the electrical response of the samples and adjusted using an equivalent circuit with two R-CPE associations. All samples presented grains ( $380^\circ - 460^\circ\text{C}$ ) with a conductive character. Grain boundaries are resistive for all composites in the temperature range studied. The temperature capacitance coefficient (TCC) values were also obtained for all samples, with an increase in the TCC value being observed for the compounds at all frequencies. Furthermore, EIC demonstrated that the activation energy of heat-activated processes decreases with addition, indicating a decrease in the resistive character of the materials. Regarding the analysis of dielectric properties in the microwave region, an increase in the dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ) and a decrease in the loss tangent ( $\text{tg } \delta$ ) of the samples were revealed, while the resonant frequency temperature coefficient ( $\tau_f$ ) showed a variation of  $-47.0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  to  $+16.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . In this analysis, the BTS30 sample stands out, which obtained  $\tau_f = -8.41 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  in the range required for technological applications. The numerical simulation presented good adjustments to the experimental data, with emphasis on gain and directivity, ranging from 4 dBi to 6 dBi and radiation efficiency above 80%. The results demonstrate that the samples can operate on C-band electronics, Wi-Fi devices, weather radar systems, etc.

**Keywords:** dielectric properties; microwave;  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ; DRA; numerical simulation.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura da célula unitária da cerâmica $Ba_2TiSi_2O_8$ no sistema cristalino tetragonal não centro-simétrica. (a) visão lateral, (b) visão tridimensional .....                              | 20 |
| Figura 2 – Capacitor de placas paralelas: vácuo .....   | 29 |
| Figura 3 – Capacitor de placas paralelas: dielétrico .....  | 30 |
| Figura 4 – Equivalente elétrico a sistema massa-mola .....  | 32 |
| Figura 5 – Circuito RC em série .....   | 50 |
| Figura 6 – Diagrama de Nyquist do resistor e do capacitor em série na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz ( $R = 100 \Omega$ , $C = 0,5 F$ ) .....   | 51 |
| Figura 7 – Circuito RC em paralelo .....  | 51 |
| Figura 8 – Gráfico de Nyquist do resistor e do capacitor em série na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz ( $R = 100 \Omega$ , $C = 0,005 F$ ) .....  | 52 |
| Figura 9 – Esquema do circuito R-CPE em série .....   | 54 |
| Figura 10 – Gráfico de Nyquist para uma associação em série de resistor e CPE na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz ( $R = 10 \Omega$ , $q = 1 \Omega^{-1}s^{0.5}$ , $n = 0.5$ ) .....                  | 54 |
| Figura 11 – Esquema do circuito R-CPE em paralelo .....   | 55 |
| Figura 12 – Gráfico de Nyquist para uma associação em paralelo de resistor e CPE em paralelo na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz ( $R = 100 \Omega$ , $q = 0.01 \Omega^{-1}s^{0.5}$ , $n = 1$ ) ..... | 56 |
| Figura 13 – Antena como dispositivo de transição .....  | 57 |
| Figura 14 – Esquema simplificado do fenômeno de difração dos raios-X.....   | 70 |
| Figura 15 – Esquema simplificado para medição de propriedades dielétricas na região de micro-ondas utilizando o método de Hakki – Coleman .....   | 72 |
| Figura 16 – Ressonador coaxial de meia onda .....   | 73 |
| Figura 17 – Esquema simplificado de medição do $\tau_f$ com o forno acoplado.....   | 76 |
| Figura 18 – DRA com geometria cilíndrica .....  | 77 |
| Figura 19 – Refinamento Rietveld da matriz cerâmica $Ba_2TiSi_2O_8$ .....   | 82 |
| Figura 20 – Refinamento Rietveld para compósitos BTS10, BTS20, BTS30 e BTS40, visualização ampliada inserida do padrão DRX dos compósitos.....  | 83 |
| Figura 21 – Micrografia da superfície da amostra BTS com fator de ampliação de 10.000X .....  | 85 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 22 – Micrografia da superfície da amostra BTS10 com fator de ampliação de 10.000X .....      | 86  |
| Figura 23 – Micrografia da superfície da amostra BTS20 com fator de ampliação de 10.000X .....      | 86  |
| Figura 24 – Micrografia da superfície da amostra BTS30 com fator de ampliação de 10.000X .....      | 87  |
| Figura 25 – Micrografia da superfície da amostra BTS40 com fator de ampliação de 10.000X .....      | 87  |
| Figura 26 – Permissividade dielétrica de $Ba_2TiSi_2O_8$ e compósitos em temperatura ambiente ..... | 88  |
| Figura 27 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS .....                         | 90  |
| Figura 28 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS10...                          | 90  |
| Figura 29 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS20...                          | 91  |
| Figura 30 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS30...                          | 91  |
| Figura 31 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS40...                          | 92  |
| Figura 32 – Espectro $Z'$ com variação de temperatura BTS .....                                     | 93  |
| Figura 33 – Espectro $Z'$ com variação de temperatura BTS10 .....                                   | 93  |
| Figura 34 – Espectro $Z'$ com variação de temperatura BTS20 .....                                   | 94  |
| Figura 35 – Espectro $Z'$ com variação de temperatura BTS30 .....                                   | 94  |
| Figura 36 – Espectro $Z'$ com variação de temperatura BTS40 .....                                   | 95  |
| Figura 37 – Espectros de impedâncias imaginárias $Z''$ com diferentes temperaturas BTS .....        | 96  |
| Figura 38 – Espectros de impedâncias imaginárias $Z''$ com diferentes temperaturas BTS10 .....      | 96  |
| Figura 39 – Espectros de impedâncias imaginárias $Z''$ com diferentes temperaturas BTS20 .....      | 97  |
| Figura 40 – Espectros de impedâncias imaginárias $Z''$ com diferentes temperaturas BTS30 .....      | 97  |
| Figura 41 – Espectros de impedâncias imaginárias $Z''$ com diferentes temperaturas BTS40 .....      | 98  |
| Figura 42 – Espectro $Z'' \times Z'$ em função da temperatura BTS .....                             | 99  |
| Figura 43 – Espectro $Z'' \times Z'$ em função da temperatura BTS10 .....                           | 99  |
| Figura 44 – Espectro $Z'' \times Z'$ em função da temperatura BTS20 .....                           | 100 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 45 – Espectro $Z''$ x $Z'$ em função da temperatura BTS30 .....   | 100 |
| Figura 46 – Espectro $Z''$ x $Z'$ em função da temperatura BTS40 .....   | 101 |
| Figura 47 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS .....   | 104 |
| Figura 48 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS10 .....   | 104 |
| Figura 49 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS20 .....   | 105 |
| Figura 50 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS30 .....   | 105 |
| Figura 51 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS40 .....   | 106 |
| Figura 52 – Variação da condutividade $\sigma_{AC}$ em diferentes temperaturas para amostra BTS .....  | 107 |
| Figura 53 – Variação da condutividade $\sigma_{AC}$ em diferentes temperaturas para amostra BTS40 .....                                      | 107 |
| Figura 54 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS.  | 109 |
| Figura 55 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS10 .....   | 110 |
| Figura 56 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS20 .....   | 110 |
| Figura 57 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS30 .....   | 111 |
| Figura 58 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS40 .....   | 111 |
| Figura 59 – variação da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e as perdas dielétricas ( $tg \delta$ ) com concentração de $TiO_2$ ..... | 114 |
| Figura 60 – Variação do coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) com a concentração de $TiO_2$ .....                 | 114 |
| Figura 61 – Resultados experimentais e simulados para $S_{11}$ :BTS .....  | 116 |
| Figura 62 – Resultados experimentais e simulados para $S_{11}$ :BTS10 .....  | 117 |
| Figura 63 – Resultados experimentais e simulados para $S_{11}$ :BTS20 .....  | 117 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 64 – Resultados experimentais e simulados para $S_{11}$ :BTS30 .....                     | 118 |
| Figura 65 – Resultados experimentais e simulados para $S_{11}$ :BTS40 .....                     | 118 |
| Figura 66 – Diagrama da impedância real versus frequência para todas as amostras .....          | 119 |
| Figura 67 – Diagrama da impedância imaginária versus frequência para todas as amostras .....    | 120 |
| Figura 68 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS .....                        | 120 |
| Figura 69 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS10 ....                       | 121 |
| Figura 70 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS20 ....                       | 121 |
| Figura 71 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS30 ....                       | 122 |
| Figura 72 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS40 ....                       | 122 |
| Figura 73 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS .....         | 123 |
| Figura 74 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS10 .....       | 124 |
| Figura 75 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS20 .....       | 124 |
| Figura 76 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS30 .....       | 125 |
| Figura 77 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS40 .....       | 125 |
| Figura 78 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS .....   | 126 |
| Figura 79 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS10 ..... | 127 |
| Figura 80 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS20 ..... | 127 |
| Figura 81 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS30 ..... | 128 |
| Figura 82 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS40 ..... | 128 |

## LISTA DE TABELAS

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| Tabela 1 – | Parâmetros estatísticos e frações de massa obtidas através do refinamento Rietveld para todas as amostras .....                 | 85  |
| Tabela 2 – | Valores da densidade relativa dos compósitos BTS-TiO <sub>2</sub> .....   | 85  |
| Tabela 3 – | Valores de $\varepsilon'$ , em diferentes frequências para BTS e compósitos ....  | 88  |
| Tabela 4 – | Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente de 380°C a 460°C para todas as amostras .....                                     | 101 |
| Tabela 5 – | Parâmetros de ajuste da lei de potência de Jonscher para todas as amostras em condutividade AC .....                            | 108 |
| Tabela 6 – | Valores de TCC para Ba <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> e compósitos em diferentes frequência .....                | 112 |
| Tabela 7 – | Propriedades dielétricas obtidas pelo método Hakki-Coleman para todas as amostras .....   | 113 |
| Tabela 8 – | Valores experimentais e simulados obtidos para frequência ressonante ( $f_r$ ), S <sub>11</sub> , e largura de banda (BW) ..... | 116 |
| Tabela 9 – | Parâmetros operacionais do DRA determinados pela simulação no HFSS .....  | 129 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |   |
|-------|---|
| AC    | Corrente alternada  |
| BW    | Do inglês bandwidth   |
| CPE   | Elemento de fase constante                                      |
| DR    | Ressorador dielétrico   |
| DRX   | Difração de Raios-X   |
| Ea    | Energia de ativação   |
| HEM   | Modo elétrico híbrido   |
| HFSS  | Do inglês <i>High Frequency Structure Simulator</i>             |
| ICSD  | Do inglês <i>Inorganic crystal structure database</i>           |
| ICDD  | Do inglês <i>International Center for Diffraction Data</i>      |
| JCPDS | Do inglês <i>Joint Committee for Powder Diffraction Studies</i> |
| MO    | Micro-ondas   |
| RF    | Radiofrequência   |
| TCC   | Coefficiente de Variação da Capacitância com a Temperatura      |
| TE    | Transversal Elétrico  |
| TM    | Transversal Magnético   |
| VSWR  | Relação de tensão de onda estacionária                          |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                      |  |
|----------------------|--|
| $C$                  | Capacitância   |
| $C'$                 | Porção real da Capacitância                              |
| $C''$                | Porção imaginária da capacitância                        |
| $P$                  | Polarização  |
| $R$                  | Resistência  |
| $R_{exp}$            | Fator R esperado no refinamento Rietveld                 |
| $R_{wp}$             | Erro residual do refinamento                             |
| $Y$                  | Admitância   |
| $Y^*$                | Admitância complexa                                      |
| $Y'$                 | Porção real da admitância                                |
| $Y''$                | Porção imaginária da admitância                          |
| $V^*$                | Tensão complexa  |
| $V_0$                | Amplitude máxima da tensão                               |
| $Z$                  | Impedância   |
| $Z^*$                | Impedância complexa                                      |
| $Z'$                 | Parte real da impedância                                 |
| $Z''$                | Parte imaginária da impedância                           |
| $\alpha_L$           | Coefficiente de expansão térmica linear                  |
| $\beta_{inst}$       | Largura característica do instrumento de raio-X          |
| $\varepsilon$        | Permissividade dielétrica                                |
| $\varepsilon_0$      | Permissividade dielétrica no vácuo                       |
| $\varepsilon_s$      | Permissividade dielétrica estática em baixas frequências |
| $\varepsilon_\infty$ | Permissividade dielétrica estática em altas frequências  |
| $\varepsilon^*$      | Permissividade complexa                                  |
| $\varepsilon'$       | Porção real da permissividade                            |
| $\varepsilon''$      | Porção imaginária da permissividade                      |
| $\sigma$             | Condutividade  |
| $\sigma_{AC}$        | Condutividade em regime AC                               |
| $\tau$               | Tempo de relaxação                                       |
| $\tau_e$             | Coefficiente de temperatura da permissividade            |
| $\tau_f$             | Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância |

|                     |                                    |
|---------------------|------------------------------------|
| $\lambda$           | Comprimento de onda                |
| $\text{tg } \delta$ | Tangente de perdas dielétricas     |
| $\chi^2$            | Do inglês <i>Goodness of fit</i> . |
| $\omega$            | Frequência angular                 |
| $\varphi$           | Ângulo de fase                     |

## SUMÁRIO

|          |   |    |
|----------|---|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                           | 23 |
| 1.1      | Eletrocerâmicas .....                             | 23 |
| 1.2      | Silicato de bário-titânio .....                   | 24 |
| 1.3      | Dióxido de titânio .....                          | 24 |
| 1.4      | Motivação .....                                   | 25 |
| 1.5      | Estrutura da Tese .....                           | 26 |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b> .....                            | 27 |
| 2.1      | Geral .....                                       | 27 |
| 2.2      | Específicos .....                                 | 27 |
| <b>3</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....                | 28 |
| 3.1      | Introdução à teoria do eletromagnetismo .....     | 28 |
| 3.2      | Dielétricos .....                                 | 29 |
| 3.3      | Permissividade ( $\epsilon_r$ ) .....             | 30 |
| 3.4      | Capacitância .....                                | 31 |
| 3.5      | Polarização de elétrica .....                     | 34 |
| 3.6      | Modelos não Debye .....                           | 46 |
| 3.7      | Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) ..... | 51 |
| 3.7.1    | <i>Circuito RC em Série</i> .....                 | 54 |
| 3.7.2    | <i>Circuito RC em paralelo</i> .....              | 55 |
| 3.7.3    | <i>Circuito R e CPE em série</i> .....            | 57 |
| 3.7.4    | <i>Circuito R e CPE em Paralelo</i> .....         | 59 |
| 3.8      | <b>Antenas</b> .....                              | 60 |
| 3.8.     | <i>Parâmetros fundamentais de antenas</i> .....   | 62 |
| 3.8.1    | <i>Diagrama de radiação</i> .....                 | 62 |
| 3.8.2    | <i>Densidade de potência radiada</i> .....        | 62 |
| 3.8.3    | <i>Intensidade de radiação</i> .....              | 64 |
| 3.8.4    | <i>Diretividade</i> .....                         | 65 |
| 3.8.5    | <i>Eficiência de antenas</i> .....                | 65 |
| 3.8.6    | <i>Ganho</i> .....                                | 66 |
| 3.8.7    | <i>Fator de qualidade Q</i> .....                 | 66 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
|       | <b>Antenas ressoadoras dielétricas (<i>Dielectric resonator antenna</i></b>                               |     |
| 3.9   | <b>DRA)</b> .....   | 67  |
| 3.9.1 | <i>Análise da DRA cilíndrica</i> .....  | 68  |
|       | <b>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE</b>   |     |
| 4     | <b>CERÂMICAS</b> .....  | 73  |
| 4.1   | Difração de raios – X (DRX) .....   | 73  |
| 4.2   | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....   | 74  |
| 4.3   | Caracterização em micro-ondas .....   | 75  |
| 4.3.1 | <i>Método de Haaki-Coleman</i> .....  | 75  |
| 4.3.2 | <i>Medida do coeficiente de temperatura de frequência ressonante (<math>\tau_f</math>)</i> ...            | 76  |
| 4.3.3 | <i>Medidas de monopolo</i> .....  | 80  |
| 5     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 82  |
| 5.1   | Preparação das amostras .....   | 82  |
| 5.2   | Caracterização estrutural .....   | 82  |
| 5.3   | Análises em Radiofrequência .....   | 83  |
| 5.4   | Propriedades dielétricas em Micro-ondas .....   | 84  |
| 5.5   | Simulação numérica .....  | 85  |
| 6     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....  | 86  |
| 6.1   | Difração de raios – X (DRX) .....   | 86  |
| 6.2   | Microscopia de varredura (MEV) .....  | 89  |
| 6.3   | Análise em Radiofrequência .....  | 92  |
| 6.4   | Diagramas de Nyquist .....  | 102 |
| 6.5   | TCC (Coeficiente de Temperatura de Capacitância) .....  | 116 |
| 6.6   | Propriedades dielétricas de micro-ondas .....   | 116 |
| 6.7   | Análise de compostos sob a configuração DRA .....   | 119 |
| 7     | <b>CONCLUSÕES</b> .....   | 135 |
|       | <b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....   | 137 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | 138 |
|       | <b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA</b> .....  | 144 |
|       | <b>ANEXO A - DIELECTRIC CHARACTERISATION AND</b>  |     |
|       | <b>NUMERICAL INVESTIGATION OF SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> |     |
|       | <b>COMPOSITES FOR APPLICATIONS IN MICROWAVE</b>   | 146 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>RANGE, JOURNAL OF ELECTROMAGNETIC WAVES AND APPLICATIONS .....</b>   |            |
| <b>ANEXO B - A NOVEL CERAMIC MATRIX COMPOSITE BASED ON YNbO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> FOR MICROWAVE APPLICATIONS. CERAMICS INTERNATIONAL .....</b>  | <b>147</b> |
| <b>ANEXO C - EVALUATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF THE BARIUM TITANIUM SILICATE (Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) FOR MICROWAVE APPLICATIONS. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS ...</b>         | <b>148</b> |
| <b>ANEXO D - IMPROVING THE MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> WITH THE ADDITION OF Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JOURNAL OF ELECTROMAGNETIC WAVES AND APPLICATIONS .....</b>        | <b>149</b> |
| <b>ANEXO E - INFLUENCE OF THE ADDITION OF CaTiO<sub>3</sub> ON THE MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE BaMoO<sub>4</sub> MATRIX. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS .....</b>   | <b>150</b> |
| <b>ANEXO F - EVALUATION OF THE Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> CERAMIC MATRIX FOR RADIOFREQUENCY AND MICROWAVE APPLICATIONS. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS .....</b>                         | <b>151</b> |
| <b>ANEXO G - ENHANCED MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> CERAMIC BY THE ADDITION OF TiO<sub>2</sub>. JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS .....</b>                                    | <b>152</b> |
| <b>ANEXO H - EVALUATION OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF CaMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> COMPOSITES FOR MICROWAVE APPLICATIONS UNDER TEMPERATURE VARIATION. JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS .....</b>                            | <b>153</b> |
| <b>ANEXO I - STUDY OF ELECTRICAL PROPERTIES WITH TEMPERATURE VARIATION BY COMPLEX IMPEDANCE SPECTROSCOPY (CIS) AND EFFECTS ON THE Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-TiO<sub>2</sub> MATRIX. APPLIED PHYSICS A .....</b> | <b>154</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>ANEXO J - DEPÓSITO DE PATENTE: UM NOVO COMPÓSITO DE <math>\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}</math> (BCTFO) ADICIONADO COM ÓXIDO DE BISMUTO (<math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>) COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE (<math>\tau_f</math>) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS .....</b> | <b>155</b> |
| <b>ANEXO K - DEPÓSITO DE PATENTE: CRESCIMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ (<math>\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8</math>) COM ADIÇÃO DE <math>\text{TiO}_2</math> PARA OPERAÇÃO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS .....</b>  | <b>156</b> |
| <b>ANEXO L - DEPÓSITO DE PATENTE: OBTENÇÃO DE NOVA MATRIZ DIELÉTRICA <math>\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8</math> (SILICATO DE ESTRÔNCIO-TITÂNIO) COM ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS .....</b>   | <b>157</b> |
| <b>ANEXO M - DEPÓSITO DE PATENTE: MATRIZ DIELÉTRICA COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE FREQUÊNCIA RESSONANTE (<math>\tau_f</math>) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS BASEADA EM CROMATO DE ESTRÔNCIO (<math>\text{SrCrO}_4</math> (SCO)) E ÓXIDO DE TITÂNIO (<math>\text{TiO}_2</math>) ..</b>                      | <b>158</b> |
| <b>ANEXO N - DEPÓSITO DE PATENTE: AUMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ <math>(0,80)\text{BaMoO}_4 - (0,20)\text{CaTiO}_3</math> PARA OPERAÇÃO EM COMPONENTES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS .....</b>  | <b>159</b> |
| <b>ANEXO O - DEPÓSITO DE PATENTE: ALTA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E TÉRMICA DA MATRIZ DE COMPÓSITOS FORMADOS POR <math>\text{Li}_2\text{TiO}_3</math> E <math>\text{BaMoO}_4</math> PARA OPERAÇÃO DE COMPONENTES EM MICRO-ONDAS .....</b>  | <b>160</b> |
| <b>ANEXO P - PEDIDO DE PATENTE: ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA NOVA MATRIZ DIELÉTRICA <math>\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8</math> COM ADIÇÃO DE <math>\text{CaTiO}_3</math> COM APLICAÇÕES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS .....</b>   | <b>161</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>ANEXO Q - PEDIDO DE PATENTE: NOVA ROTA SINTÉTICA DO BAMOO<sub>4</sub> A PARTIR DOS PRECURSORES BaO E MoO<sub>3</sub>, POR MECANOSSÍNTESE .....</b>                                 | <b>162</b> |
| <b>ANEXO R - PEDIDO DE PATENTE: OBTENÇÃO DE ELEVADA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> SOB ADIÇÃO DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b> | <b>163</b> |
| <b>APÊNDICE A – SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL ORDINÁRIA DE SEGUNDA ORDEM .....</b>   | <b>164</b> |
| <b>APÊNDICE B – SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL LINEAR DE PRIMEIRA ORDEM .....</b>   | <b>169</b> |
| <b>APÊNDICE C – RELAÇÕES COMPLEXAS UTILIZADAS NO CÁLCULO DA POTÊNCIA RADIADA .....</b>  | <b>172</b> |
| <b>APÊNDICE D – SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ONDA EM COORDENADAS CILÍNDRICAS .....</b>   | <b>174</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Eletrocerâmicas

A necessidade de conexão, realização de multitarefas, uso de aplicativos inteligentes e redes sociais são algumas das motivações para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com maior eficiência e menor volume. Nesse contexto, vale ressaltar os materiais dielétricos que têm sido estudados extensivamente devido suas propriedades físicas que lhes propiciam diferentes aplicações tecnológicas. Estes materiais fazem parte dos não condutores, ou seja, isolantes e possuem extrema importância em aplicações como capacitores e isoladores em circuitos eletrônicos (Barsoum, 2003; Nascimento, 2019).

As eletrocerâmicas exibem uma variedade de propriedades físicas, dentre as quais é possível elencar: magnetismo, propriedades eletro-óptico, acústico-óptico, dielétrico não linear, supercondutividade em alta temperatura e etc (Pandey, 2018). Devido a estas e outras propriedades, as eletrocerâmicas podem ser aplicadas em diversas áreas tecnológicas que abrangem desde a inovação de tecnologia de detectores, sensores, sistemas micro eletromecânicos (MEMS), memórias ferroelétricas até a tecnologia de energia verde (Carter, 2013; Moulson; Herbert, 2003; Pandey, 2018).

As cerâmicas dielétricas fazem parte de um grupo particular dos materiais dielétricos, e quando dotadas de uma baixa perda dielétrica combinada a altos valores de permissividade e fator de qualidade, em geral são utilizados em circuitos de micro-ondas (Chen, 2004; Moulson; Herbert, 2003; Sebastian, 2008). Dentre as suas aplicações em circuitos de micro-ondas destacam-se: antena ressoadora dielétrica (em inglês, *dielectric resonator antenna*, DRA), Internet das Coisas (IoT), comunicações terrestres e via satélite, GPS, DBS TV, e etc. (Sebastian, 2017). Já as cerâmicas dielétricas de baixa permissividade podem ser empregadas na tecnologia de comunicação de quinta geração (5G). Nesta tecnologia são imprescindíveis fatores como a velocidade e frequência de transmissão que podem ser otimizados por valores pequenos da constante dielétrica (Yin et. al., 2021).

Desta forma, o estudo da interação entre as ondas eletromagnéticas e os materiais cerâmicos tem contribuído fortemente para a compreensão de suas propriedades macroscópicas e microscópicas (Chen, 2004).

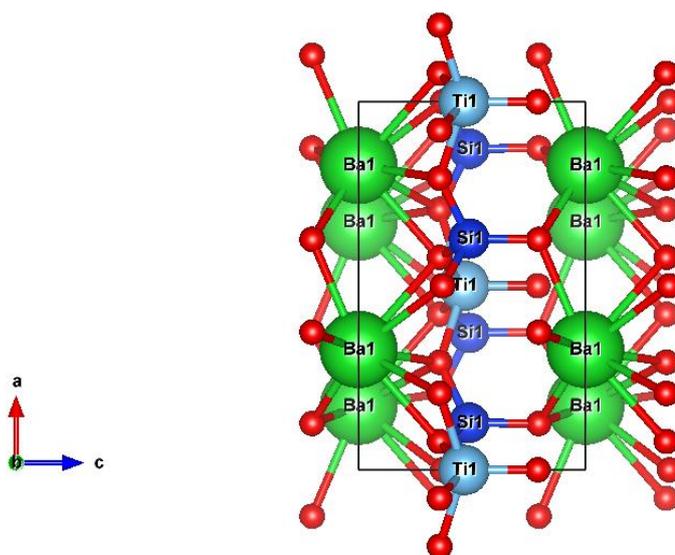
## 1.2 Silicato de bário-titânio

O silicato de bário titânio ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) pertence ao o grupo espacial  $P4bm$  (Cao et. al., 2016; Sahu et. al., 2018; Shen et. al., 2017; Shi et. al., 2014), possui estrutura tetragonal não centro-simétrica (Abbott et. al., 2011; Barbar et. al., 2012; Jiang et. al., 2019; Morsi et. al., 2015), e tem sido extensivamente estudado devido suas propriedades físicas: ferroeletricidade (Abbott et. al., 2011; Barbar et. al., 2012; Sahu et. al., 2018; Shi et. al., 2014), piroeletricidade (Barbar et. al., 2012; Shi et. al., 2014; Weber et. al., 2020), piezoeletricidade (Jiang et. al., 2020; Qian et. al., 2022; Weber et. al., 2020), entretanto são poucos os estudos sobre suas propriedades elétricas na região de radiofrequência (RF) e micro-ondas (MW) (Abreu et. al, 2021).

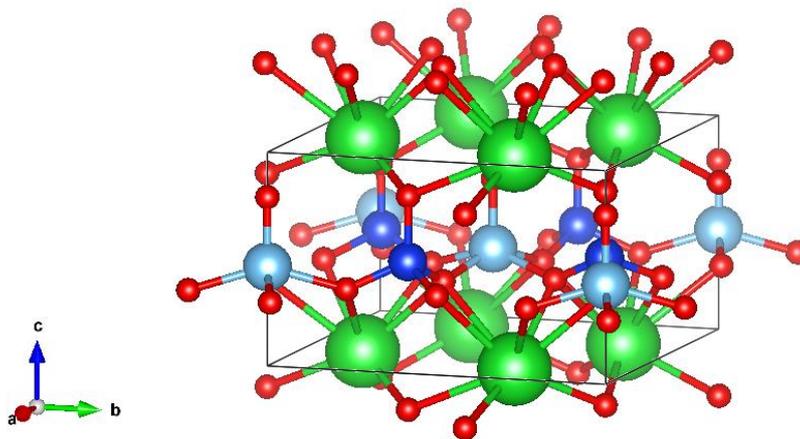
Os relatos iniciais sobre o  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS) são datados de 1960, quando foi observado pela primeira vez nos afloramentos de sanbornita em Rush Creek. Inicialmente foi confundido com o idócrase (vesuvianite) e somente após um estudo detalhado de difração de raios – X percebeu-se que se tratava de um novo mineral, o fresnoite. O nome desse mineral se origina da região onde foi encontrado, depósitos de sanbornita no leste do condado de Fresno, Califórnia (Alfors et. al, 1965). A estrutura da célula unitária é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura da célula unitária da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  no sistema cristalino tetragonal não centro-simétrica. (a) visão lateral, (b) visão tridimensional.

(a)



(b)



Fonte: elaborada pelo autor.

### 1.3 Dióxido de titânio

O  $\text{TiO}_2$  vem sendo estudado continuamente desde 1962, quando Okaya e Barash (Okaya; Barash, 1962) utilizaram o rutilo como um ressonador dielétrico (em inglês, *dielectric resonator*, DR), em 1968 as propriedades dielétricas em micro-ondas foram relatadas por Cohn (Cohn, 1968). Na forma de rutilo, o  $\text{TiO}_2$  é anisotrópico, sua estrutura tetragonal é formada por íons de oxigênio quase compactados com íons  $\text{Ti}^{4+}$  ocupando metade dos sítios octaédricos, possui um *gap* óptico entre a banda de valência do  $\text{O}2p$  e a banda de condução  $\text{Ti}3d$ , e à temperatura ambiente é um excelente isolante, entretanto em determinados estados de oxidação torna-se um semicondutor (Moulson, Herbert, 2003; Sebastian, 2008). A escolha do  $\text{TiO}_2$  levou em consideração suas propriedades dielétricas ( $\epsilon_r = 85,61$ ;  $\text{tg } \delta = 1,76 \cdot 10^{-4}$ ) e valor de coeficiente de temperatura de frequência ressonante ( $\tau_f = + 364,97 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) (Silva; Oliveira; Sombra, 2019). Assim, visando melhorar tanto as propriedades dielétricas, quanto à estabilidade térmica da matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  foi escolhido o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) para adição em novos compósitos.

### 1.4 Motivação

Desse modo, o intuito desse trabalho é estudar as propriedades dielétricas na região de radiofrequência e micro-ondas do BTS e compósitos com adições de  $\text{TiO}_2$ , bem como analisar suas aplicações como antena ressonadora dielétrica.

Este trabalho investigou efeito das adições de 10%, 20%, 30% e 40% de  $\text{TiO}_2$  em massa à fase pura BTS, com o intuito de obter novos compostos com propriedades dielétricas aprimoradas, coeficiente de temperatura frequência ressonante ( $\tau_f$ ) e coeficiente de variação da capacitância com temperatura (TCC) próximos a zero.

## 1.5 Estrutura da Tese

Esta tese está organizada em sete capítulos. No primeiro capítulo, é feita uma abordagem introdutória ao estudo das cerâmicas dielétricas e aos dois principais materiais utilizados nos experimentos.

O capítulo dois são estabelecidos os objetivos gerais e específicos do trabalho.

O capítulo três é destinado a uma pequena introdução dos fundamentos do eletromagnetismo que norteiam trabalho.

No capítulo quatro são apresentadas as técnicas de caracterização estrutural e morfológica de cerâmicas.

No quinto capítulo são apresentados a metodologia e condições que foram utilizadas para a obtenção dos dados relacionados à caracterização estrutural e às propriedades dielétricas das fases cerâmicas envolvidas.

O sexto capítulo destina-se à discussão dos resultados para os compósitos  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 - \text{TiO}_2$  nas proporções de 0 a 40% em massa de  $\text{TiO}_2$  produzidos.

O sétimo destina-se as considerações finais, referências e as perspectivas futuras. Ao final do trabalho, são apresentadas os apêndices com soluções de equações obtidas ao longo deste trabalho, assim como a produção científica e os artigos produzidos ao longo do curso.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Síntese, caracterização estrutural e elétrica de materiais cerâmicos derivados da matriz  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  com adições de  $\text{TiO}_2$ , com o intuito de obter novos compostos com propriedades dielétricas aprimoradas.

### 2.2 Específicos

- Sintetizar a matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  através de reação do estado sólido;
- Produzir novos compósitos cerâmicos a partir da adição de 10%, 20%, 30% e 40% de  $\text{TiO}_2$  em massa à matriz  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ;
- Identificar, caracterizar estruturalmente e confirmar as fases presentes nas amostras através da difração de raios-X juntamente com o refinamento Rietveld;
- Analisar as superfícies das amostras através da microscopia de varredura eletrônica (MEV).
- Analisar o comportamento das propriedades elétricas (condutividade, impedâncias, permissividade dielétrica, tangente de perdas etc) do BTS e compósitos na região de radiofrequência através da técnica Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC).
- Avaliar a estabilidade térmica dos compósitos através do coeficiente de variação da capacitância com temperatura (TCC) em radiofrequência e pelo coeficiente de temperatura frequência ressonante ( $\tau_f$ ) em micro-ondas;
- Analisar o funcionamento dos compósitos como DRs através de medidas experimentais e simulações computacionais;

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Introdução à teoria do eletromagnetismo

Este trabalho apresenta o estudo das propriedades dielétricas da matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS) com adições de  $\text{TiO}_2$  na região de RF e micro-ondas. Porém, antes de analisar os efeitos do  $\text{TiO}_2$  sobre o BTS se faz necessário um estudo preliminar sobre alguns conceitos fundamentais que serão abordados posteriormente nas subseções seguintes, iniciando aqui pelo eletromagnetismo.

A Teoria Eletromagnética é composta por quatro pilares fundamentais conhecidos como às equações de Maxwell. O nome destas equações são homenagem ao físico escocês de formação notória James Clerk Maxwell (1831-1879). Esse conjunto de equações diferenciais parciais descrevem a relação entre os campos elétricos e magnéticos e são o resultado dos esforços de Maxwell para expressar matematicamente às leis de Faraday (Nussenzveig, 1997; Reitz; Milford; Christy, 1982).

As equações de Maxwell na forma diferencial:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4)$$

onde,

$\vec{D}$ : deslocamento elétrico.

$\vec{E}$ : campo elétrico.

$\vec{H}$ : campo magnético.

$\vec{B}$ : densidade de fluxo magnético.

$\vec{J}$ : densidade de corrente elétrica.

$\rho$ : densidade de carga líquida.

As relações constitutivas juntamente com as equações de Maxwell descrevem a origem da interação dos campos eletromagnéticos com a matéria (Machado, 2013):

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (6)$$

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (7)$$

$\mu$ : permeabilidade

$\varepsilon$ : permissividade

$\sigma$ : condutividade

### 3.2 Dielétricos

A palavra dielétrico, original do grego, significa “através de”. O material cuja a passagem de campo ou fluxo elétrico é permitida, mas não admite o trânsito de partículas é chamado de dielétrico, ou seja, nem mesmo os elétrons podem atravessá-lo. Desta forma, a teoria eletromagnética prevê que um material dielétrico não deve conduzir corrente elétrica. Contudo, não existe um dielétrico ideal na natureza (Kao, 2004).

Devido sua característica isolante, os dielétricos são definidos como materiais com alta resistividade elétrica ( $\rho$ ) sendo de extrema importância para aplicações em circuitos eletrônicos como capacitores, isoladores assumindo funções diretamente ligadas à sua permissividade  $\varepsilon$  e fator de dissipação/tangente de perda ( $tg \delta$ ) (Barsoum, 2003; Moulson; Herbert, 2003).

Os materiais dielétricos possuem poucos elétrons livres para a condução de corrente elétrica, mas na presença de um campo elétrico adquirem um momento de dipolo que é responsável pelo alinhamento dos dipolos elétricos intrínsecos do material, esse fenômeno é chamado de polarização de um dielétrico (Ballanis, 2012). Além disso, a polarização provocada por um campo elétrico externo ou por mudanças estruturais possibilita o armazenamento de uma grande quantidade de carga pelo material dielétrico que é um fator imprescindível para sua aplicação como capacitor (Carter, 2007). As polarizações que podem ocorrer em um material dielétrico são: polarização eletrônica, atômica ou iônica, dipolar, espontânea, de interface e polarização de carga espacial (Kao, 2004).

Os próximos tópicos abordarão algumas propriedades elétricas apresentadas de forma preliminar.

### 3.3 Permissividade ( $\epsilon_r$ )

Uma propriedade extremamente importante dos materiais dielétricos é a permissividade relativa dielétrica ( $\epsilon_r$ ) que está fortemente ligada a frequência do campo elétrico alternado, da estrutura química e defeitos do material, pressão e temperatura a qual este está submetido (Kao, 2004). Inúmeros fenômenos físicos estão relacionados com a permissividade do material, como por exemplo: polarização atômica e eletrônica, condução iônica e relaxação de dipolo (Chen; Varadan, 2004).

A permissividade relativa de um material está associada com a sua capacidade de armazenar energia ao ser submetido a ação de potencial elétrico. Para miniaturização e aplicação em circuitos eletrônicos, em geral, utiliza-se um  $\epsilon_r$  alto. Tal fato se deve porque a permissividade é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento de onda no interior do material (Sebastian, 2008).

$$\epsilon_r = \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_d} \right)^2 \quad (8)$$

$\lambda_d$ : comprimento de onda no dielétrico

$\lambda_0$ : comprimento de onda no ar (no vácuo)

Entretanto, vale ressaltar que cerâmicas de baixa permissividade podem ser empregadas na tecnologia de comunicação de quinta geração (5G). Nesta tecnologia são imprescindíveis fatores como a velocidade e frequência de transmissão que podem ser otimizados por valores pequenos da permissividade dielétrica (Xiang et al., 2020). A permissividade relativa  $\epsilon_r$  também pode ser definida como a razão entre permissividade estática  $\epsilon_s$  do meio e a permissividade do espaço livre  $\epsilon_0$  (Ballanis, 2012).

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0}. \quad (9)$$

Para um sistema submetido a um campo elétrico alternado a expressão matemática que corresponde a  $\epsilon_r^*$  no domínio da frequência angular ( $\omega$ ) é dada por,

$$\epsilon_r^* = \epsilon'_r - j\epsilon''_r. \quad (10)$$

Esta expressão envolvendo uma componente imaginária permite acrescentar todas as perdas dielétricas devido ao atrito que compreende tanto a orientação dos dipolos elétricos, quanto os fenômenos de polarização (Kao, 2004). A componente real,  $\epsilon'_r$ , representa o alinhamento dos dipolos, também conhecido como constante dielétrica ou

permissividade relativa dielétrica, que é o componente de armazenamento de energia, já o  $\varepsilon''$ , representa as perdas ou poder dissipação do material, também chamado de fator de perda (Lvovich, 2012; Poole; Darwazeh, 2015). A permissividade complexa ( $\varepsilon^*$ ) e condutividade ( $\sigma$ ) são duas características fundamentais para compreensão da interação dos campos eletromagnéticos com a matéria, pois representam, a capacidade de armazenamento e transferência de energia elétrica, respectivamente (Lvovich, 2012).

As perdas dielétricas no material estão associadas com o processo de dissipação de energia oriundos de processos físicos distintos, como relaxação dielétrica, perda por condução, fenômeno de ressonância, e processos de perdas não lineares. A perda total em um material é soma das perdas externas e internas e pode ser definido em função da tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ) como a razão entre permissividade imaginária e a real (Poole, Darwazeh, 2015; Sebastian, 2017). Logo, da Eq. (10)

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (11)$$

### 3.4 Capacitância

A razão entre a quantidade de carga elétrica armazenada ( $q$ ) e a diferença de potencial ( $V$ ) entre duas placas paralelas de um capacitor é denominada capacitância ( $C$ ) (Yuan, 2010). Desta forma, é possível dizer que o capacitor é um dispositivo acumulador de cargas elétricas e pode assumir diversas funções além do armazenamento de cargas em um circuito elétrico, como por exemplo: acoplamento, desacoplamento e filtragem (Moulson; Herbert, 2003). Para um capacitor de placas paralelas a capacitância é dada por

$$C = \frac{q}{V} \quad (12)$$

A unidade de medida da capacitância é Coulomb por Volt ( $C/V$ ) ou Farad ( $F$ ). Contudo, é possível deduzir uma nova relação para a capacitância do capacitor a partir da Lei de Gauss e da relação entre campo e potencial elétrico.

Da Eq. (1) e adotando o vácuo como meio entre as placas do capacitor

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \Rightarrow \nabla \cdot \varepsilon_0 \vec{E} = \rho \Rightarrow \nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} . \quad (13)$$

Utilizando a  $q$  no lugar da densidade de carga e forma integral ao invés da diferencial,

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \Rightarrow \frac{q}{\varepsilon_0} = \int \vec{E} \cdot d\vec{A} = \oint_S \vec{E} \cdot \hat{n} dA \Rightarrow$$

$$q = \varepsilon_0 \oint_S \vec{E} \cdot \hat{n} dA . \quad (14)$$

$$\vec{E} = E \hat{k};$$

$\hat{n} = \hat{k}$ , vetor normal;

com  $\vec{E}$  e  $\vec{dA}$  paralelos.

$$\begin{aligned} q &= \varepsilon_0 \oint_S \vec{E} \cdot \hat{n} dA = \varepsilon_0 \oint_S E \hat{k} \cdot \hat{k} dA = \varepsilon_0 EA \Rightarrow \\ q &= \varepsilon_0 EA . \end{aligned} \quad (15)$$

Contudo, por definição

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\nabla V \quad (16) \\ \vec{E} \cdot \vec{dl} &= -\nabla V \cdot \vec{dl} \Rightarrow \\ \nabla V \cdot \vec{dl} &= \left( \hat{i} \frac{\partial V}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial V}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \cdot (\hat{i} dx + \hat{j} dy + \hat{k} dz) \\ &= \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz \Rightarrow \\ -\vec{E} \cdot \vec{dl} &= \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz \Rightarrow \\ dV &= -\vec{E} \cdot \vec{dl} \Rightarrow V - V_0 = - \int \vec{E} \cdot \vec{dl} \Rightarrow \end{aligned}$$

considerando  $V_0 = 0$ ,

$$\begin{aligned} V &= \int \vec{E} \cdot \vec{dl} = E \int dl \Rightarrow \\ V &= El . \end{aligned} \quad (17)$$

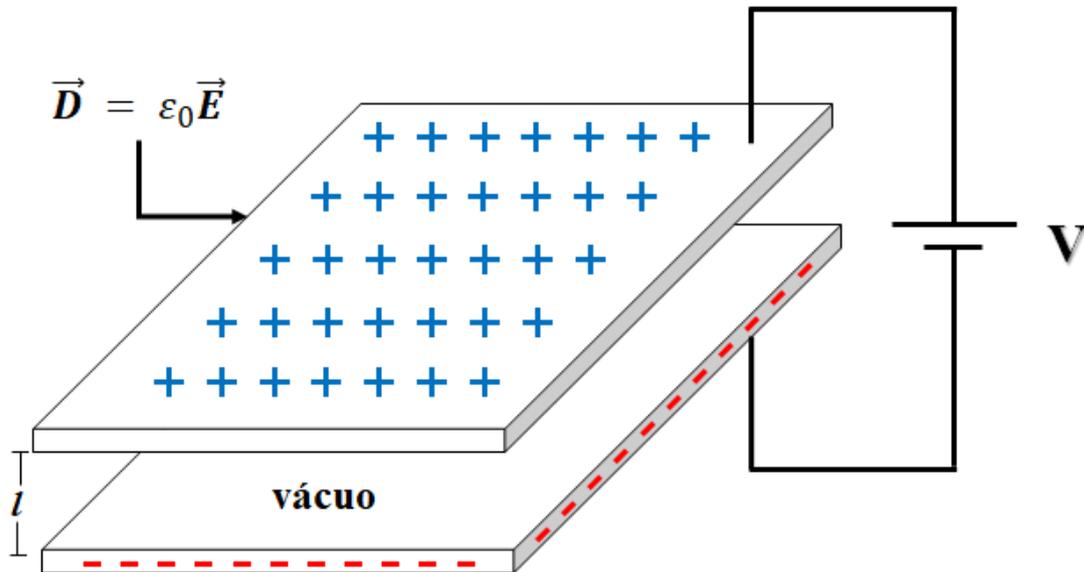
Substituindo as Eqs. (15) e (17) em (12),

$$\begin{aligned} C &= \frac{q}{V} = \frac{\varepsilon_0 EA}{El} = \frac{\varepsilon_0 A}{l} \Rightarrow \\ C &= \frac{\varepsilon_0 A}{l} \text{ ou } C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{l} . \end{aligned} \quad (18)$$

Onde  $A$  é área e  $l$  é a distância de separação entre as placas do capacitor.

Assim, é válido notar que a capacitância de um capacitor só depende de sua geometria, ou seja, independe da carga elétrica e da diferença de potencial aplicada entre as suas placas (ver Figuras 2 – 3).

Figura 2 – Capacitor de placas paralelas: vácuo.



Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada de CALLISTER, 2013.

A Eq. (18) só é válida para um meio sem perdas, entretanto quando um dielétrico é inserido entre as placas do capacitor (Figura 2 b), esta pode ser reescrita da seguinte forma,

$$C = \frac{\epsilon_s A}{l} \quad (19)$$

Na Eq. (19)  $\epsilon_s$  é permissividade do meio. Assim, substituindo (9) em (17),

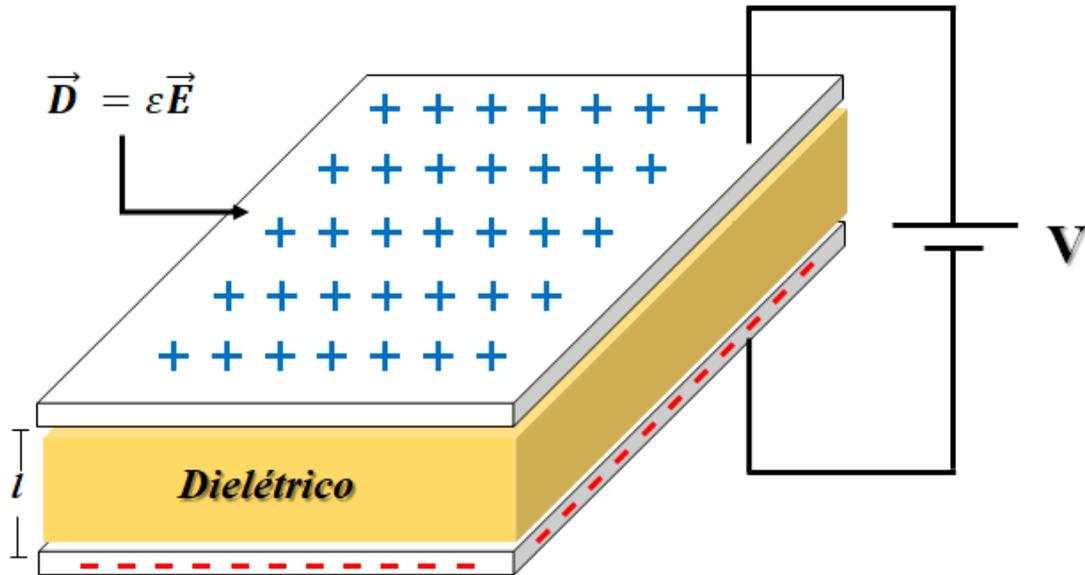
$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{l} \quad (20)$$

Por fim, substituindo a Eq. (9) na (20),

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{l} = \epsilon_r C_0 \Rightarrow C = \epsilon_r C_0 \Rightarrow \epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (21)$$

De acordo com as equações (9) e (21) pode-se inferir que o sentido físico da constante dielétrica é aumentar a capacidade de armazenamento de cargas dentro de um capacitor (Callister, 2013).

Figura 3 – Capacitor de placas paralelas: dielétrico.



Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada de CALLISTER, 2013.

Utilizando a Eq. (10) a capacitância imaginária pode ser definida em termos da permissividade dielétrica complexa,

$$C^* = \frac{\epsilon_r^* \epsilon_0 A}{l} \Rightarrow (\epsilon'_r - j\epsilon''_r) \frac{\epsilon_0 A}{l} \Rightarrow \epsilon'_r \frac{\epsilon_0 A}{l} - j\epsilon''_r \frac{\epsilon_0 A}{l} \Rightarrow$$

$$C' = \epsilon'_r \frac{\epsilon_0 A}{l}; C'' = \epsilon''_r \frac{\epsilon_0 A}{l} \quad (22)$$

$$C^* = C' - jC'' \quad (23)$$

### 3.5 Polarização de elétrica

Ao submeter um material dielétrico a um campo elétrico alternado os dipolos intrínsecos tendem a se manter alinhados com campo, e este processo possui um tempo finito e diferente para cada tipo de polarização (Carter, 2007). Desta forma, é possível dizer que a polarização elétrica de um material é um fenômeno de deslocamento, no qual as cargas negativas e positivas de átomos ou moléculas se reorientam de acordo com a excitação do campo elétrico externo aplicado. Ou seja, o campo elétrico provoca uma redistribuição de carga no material, podendo reorientar dipolos existentes na direção do campo, aumentar a separação de portadores de carga móveis nas interfaces de impurezas

ou limites de grãos, defeitos etc (Kao, 2004). A seguir serão explicados brevemente alguns tipos de polarização enunciados no tópico 2.2.

**i) Polarização eletrônica:** é o deslocamento das nuvens eletrônicas nas camadas mais externas em relação aos núcleos atômicos, e nesse processo o campo elétrico é o responsável pela deformação ou translação das nuvens eletrônicas em átomos ou moléculas (Kao, 2004). Esse tipo de polarização está presente em todos os materiais sólidos, líquidos e gases e independe da temperatura uma vez que não compreende saltos de átomos ou íons entre os locais da rede (Barsoum, 2003).

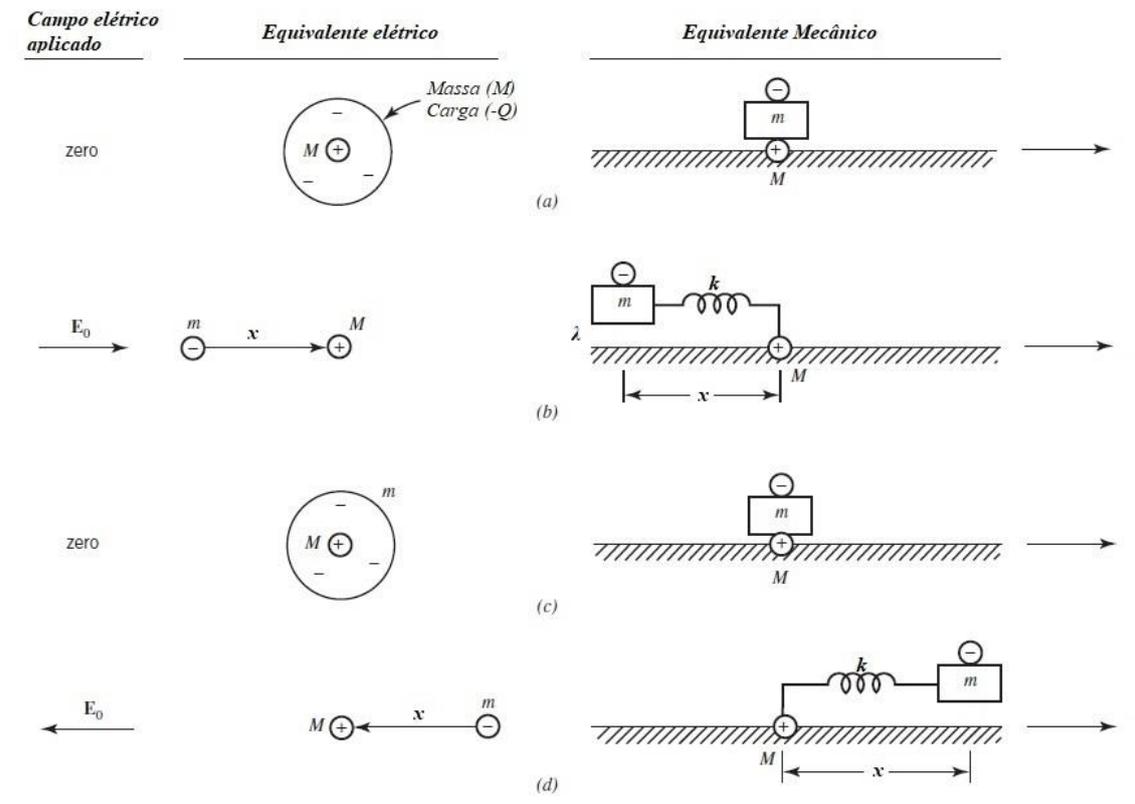
**ii) Polarização atômica ou iônica:** esse tipo de polarização também é conhecido como vibracional, pois é causado pela distorção na vibração na rede eletrônica. Nesse caso o campo elétrico atua deslocando os átomos ou íons de uma molécula poliatômica, um em relação ao outro (Kao, 2004).

**iii) Polarização orientacional:** o campo elétrico age na reorientação de dipolos na direção do campo, esse é um processo rotacional, que sofre resistência tanto da inércia das moléculas circundantes quanto da agitação térmica. Assim, pode-se dizer que sua interação é intermolecular pois envolve o movimento inelástico das partículas. Tal fenômeno ocorre somente em materiais formados por moléculas ou partículas com momento de dipolo permanente (Kao, 2004).

**iv) Polarização de Carga Espacial:** esse tipo de polarização está relacionado com as cargas móveis e aprisionadas dentro do material. Desta forma, a polarização de carga espacial sugere que a distribuição do campo é distorcida devido a formação de cargas espaciais, que são originadas através da injeção ou aprisionamento dos portadores de carga (íons, elétrons, interfaces ou contornos de grão, etc) (Kao, 2004); Mahato, 2011).

As polarizações dos tipos i) e ii) se referem ao regime de ressonância que ocorre quando o campo elétrico aplicado no sistema possui uma frequência de oscilação semelhante à sua frequência natural (Kao, 2004). Nesse contexto, cada átomo pode ser considerado um oscilador formando um conjunto de osciladores dentro do material dielétrico. A Figura 4 relaciona um sistema massa – mola ao equivalente elétrico (Ballanis, 2012).

Figura 4 – Equivalente elétrico a sistema massa-mola.



Fonte: Adaptado, Ballanis 2012.

No modelo apresentado pela Figura 4, o núcleo atômico é representado por uma esfera positiva e massa  $M$ , enquanto os elétrons são representados pela esfera negativa de carga  $-Q$  e massa  $m$  (Ballanis, 2012). Desta forma, o movimento da carga negativa da massa  $m$  em relação ao núcleo estacionário gerado por um campo elétrico harmônico com frequência angular  $\omega$  pode ser demonstrado através de

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\lambda}{m} \frac{dx}{dt} + \frac{k}{m} x = \frac{Q}{m} E_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (24)$$

Onde,

$\lambda$ : coeficiente de atrito

$k$ : constante elástica

A solução geral da equação acima é dada pela soma da solução complementar (ver Apêndice A) e a solução particular. Contudo, a solução complementar (termos

transientes) tende a zero quanto  $t \rightarrow \infty$ , ficando apenas a solução particular que pode ser obtida segundo o procedimento abaixo. Suponha que

$$x_p(t) = x_0 e^{j\omega t} \quad (25)$$

quando  $t = 0$ , onde  $x_0$  é solução de  $x_p(t)$ . Assim, substituindo a equação (25) em (24)

$$\begin{aligned} -\omega^2 x_0 e^{j\omega t} + \frac{\lambda}{m} j\omega x_0 e^{j\omega t} + \frac{k}{m} x_0 e^{j\omega t} &= \frac{Q}{m} E_0 \cdot e^{j\omega t} \\ x_0 \left( -\omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m} + \frac{k}{m} \right) &= \frac{Q}{m} E_0. \end{aligned}$$

Seja,

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m}. \quad (26)$$

$$\begin{aligned} x_0 \left( \omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m} \right) &= \frac{Q}{m} E_0 \\ x_0 &= \frac{Q \cdot E_0}{m \left( \omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m} \right)}. \end{aligned} \quad (27)$$

A Eq. (25) pode ser reescrita como

$$x_p(t) = \frac{Q \cdot E_0}{m \left( \omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m} \right)} e^{j\omega t}. \quad (28)$$

A Eq. (28) é representação do deslocamento dos elétrons de um átomo em relação ao núcleo um estado estacionário (Ballanis, 2012). Assim, a polarização elétrica  $\mathbf{P}(t)$  macroscópica em estado estacionário pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= N_e \cdot Q \cdot x_p(t) = N_e \cdot Q \frac{Q \cdot E_0}{m \left( \omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m} \right)} e^{j\omega t} \Rightarrow \\ \mathbf{P}(t) &= \frac{N_e \cdot Q^2 \cdot E_0 e^{j\omega t}}{m \left( \omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m} \right)} \Rightarrow \\ \mathbf{P}(t) &= \frac{N_e \cdot \left( \frac{Q^2}{m} \right)}{\left( \omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m} \right)} \mathbf{E}(t). \end{aligned} \quad (29)$$

Onde,

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cdot e^{j\omega t}$$

$N_e$ : representa o número de dipolos por unidade de volume.

A razão entre  $\mathbf{P}(t)$  e  $\mathbf{E}(t)$  pode ser escrita como,

$$\frac{\mathbf{P}(t)}{\mathbf{E}(t)} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} = \frac{N_e \cdot \left(\frac{Q^2}{m}\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m}\right)}. \quad (30)$$

A permissividade estática  $\epsilon_s$  do meio pode ser escrita em termos do deslocamento elétrico e da polarização,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (31)$$

$$\epsilon_s \cdot \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

$$\epsilon_s = \epsilon_0 + \mathbf{P}/\mathbf{E}$$

$$\epsilon_s = \epsilon_0 + \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} = \epsilon_0 + \frac{N_e \cdot \left(\frac{Q^2}{m}\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m}\right)} = \epsilon'_s - j\epsilon''_s. \quad (32)$$

Dividindo-se ambos os lados da Eq. (32) por  $\epsilon_0$ ,

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} = \epsilon'_r - j\epsilon''_r = 1 + \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m}}{\left(\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m}\right)} \Rightarrow$$

$$\epsilon_r^* = 1 + \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m}}{\left(\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\lambda}{m}\right)}. \quad (33)$$

Onde,  $\epsilon_r^*$  é a permissividade complexa relativa do material.

Com um pouco de álgebra é possível obter as partes  $\epsilon'_r$  real e imaginária  $\epsilon''_r$  da Eq. (33),

$$\epsilon_r^* = 1 + \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m} \cdot \left(\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega \frac{d}{m}\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_r^* &= 1 + \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2} - j\omega \frac{d}{m} \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2} \\ \epsilon_r^* &= 1 + \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2} - j \frac{\frac{\omega d N_e Q^2}{\epsilon_0 m^2} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2} \\ \epsilon_r^* &= 1 + \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2} - j \frac{\frac{\omega N_e Q^2 d}{\epsilon_0 m^2} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2}.\end{aligned}\quad (34)$$

$$\epsilon_r' = 1 + \frac{\frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2}.\quad (35)$$

$$\begin{aligned}-j\epsilon_r'' &= -j \frac{\frac{\omega N_e Q^2 d}{\epsilon_0 m^2}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2} \\ \epsilon_r'' &= \frac{N_e Q^2}{\epsilon_0 m^2} \cdot \frac{\omega \cdot d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \left(\omega \frac{d}{m}\right)^2}.\end{aligned}\quad (36)$$

Contudo, o regime de ressonância não comporta os fenômenos de polarizações por migração de portadores de carga ou por orientação. Nos processos de polarização ou despolarização pertencem ao regime de relaxamento devido ao tempo necessário levado pelos portadores de carga durante esse processo (Kao, 2004). No regime de relaxamento a Polarização lenta  $P_d$  aproxima seu valor estático final  $P_{ds}$ . Desta forma, à medida que o tempo  $t$  cresce a polarização  $P_d(t)$  evolui para uma taxa proporcional ao  $P_{ds} - P_d(t)$  (Moulson; Herbert, 2003):

$$\mathbf{P}_d(t) = \frac{1}{\tau} (\mathbf{P}_{ds} - \mathbf{P}_d(t)).\quad (37)$$

Utilizando as equações (9) e (31) A polarização pode ser descrita como,

$$\begin{aligned}D_0 &= \epsilon_0 \mathbf{E}, \text{ no espaço livre;} \\ \mathbf{D} &= D_0 + \mathbf{P}, \text{ em um meio com dielétrico;} \\ \epsilon_s \mathbf{E} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \Rightarrow \mathbf{P} = \epsilon_s \mathbf{E} - \epsilon_0 \mathbf{E} \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{P} &= (\varepsilon_s - \varepsilon_0)\mathbf{E} \\
\varepsilon_r &= \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_0} \Rightarrow \\
\mathbf{P} &= (\varepsilon_r \varepsilon_0 - \varepsilon_0)\mathbf{E} \Rightarrow \mathbf{P} = (\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0\mathbf{E}.
\end{aligned} \tag{38}$$

Desta forma, é possível escrever para  $P \rightarrow \infty$  e quando  $P \rightarrow s$  respectivamente:

$$\mathbf{P}_\infty = (\varepsilon_{r\infty} - 1)\varepsilon_0\mathbf{E}_\infty. \tag{39a}$$

$$\mathbf{P}_s = (\varepsilon_{rs} - 1)\varepsilon_0\mathbf{E}_s. \tag{39b}$$

$\varepsilon_{rs}$ : permissividade estática relativa.

$\varepsilon_{r\infty}$ : permissividade relativa para altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ).

E para a permissividade complexa,

$$\begin{aligned}
\mathbf{P} &= (\varepsilon_r^* - 1)\varepsilon_0\mathbf{E} \Rightarrow \\
\mathbf{P} &= (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' - 1)\varepsilon_0\mathbf{E} \Rightarrow \mathbf{P} = (\varepsilon_r' - 1 - j\varepsilon_r'')\varepsilon_0\mathbf{E}.
\end{aligned} \tag{40}$$

A Equação (37) pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_d(t) &= \frac{1}{\tau}(\mathbf{P}_{ds} - \mathbf{P}_d(t)) \Rightarrow \\
\frac{d\mathbf{P}_d(t)}{dt} + \frac{1}{\tau}\mathbf{P}_d(t) &= \frac{1}{\tau}\mathbf{P}_{ds}.
\end{aligned} \tag{41}$$

Esta equação é análoga a Eq. (1) do Apêndice B, assim utilizando a solução geral determinada na Eq. (9) do Apêndice B,

$$\mathbf{P}_d(t) = e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \int e^{\int \frac{1}{\tau} dt} f(t) dt + Ae^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \Rightarrow$$

sabendo que,

$$\begin{aligned}
f(t) &= \frac{1}{\tau}\mathbf{P}_{ds} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \int e^{\int \frac{1}{\tau} dt} \frac{1}{\tau}\mathbf{P}_{ds} dt + Ae^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_d(t) &= e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \frac{1}{\tau} \mathbf{P}_{ds} \int e^{\int \frac{1}{\tau} dt} dt + A e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \frac{\mathbf{P}_{ds}}{\tau} e^{-t/\tau} \int e^{t/\tau} dt + A e^{-t/\tau} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \frac{\mathbf{P}_{ds}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} (\tau \cdot e^{\frac{t}{\tau}}) + A e^{-t/\tau} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \mathbf{P}_{ds} + A e^{-\frac{t}{\tau}} .
\end{aligned} \tag{42}$$

Mas, quando  $t \rightarrow 0$ ,  $\mathbf{P}_d(0) = 0$ . Logo,

$$0 = \mathbf{P}_{ds} + A e^0 \Rightarrow A = -\mathbf{P}_{ds}$$

substitui em (42),

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_d(t) &= \mathbf{P}_{ds} - \mathbf{P}_{ds} e^{-t/\tau} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \mathbf{P}_{ds} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) .
\end{aligned} \tag{43}$$

Entretanto, quando é imposta a condição de que  $\mathbf{P}_{ds} = (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 \mathbf{E}$ , e  $\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega t}$ . Então,  $\mathbf{P}_{ds} = (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t}$ , e a Eq. (39) fica

$$\frac{d\mathbf{P}_d(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} \mathbf{P}_d(t) = \frac{1}{\tau} (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} . \tag{44}$$

Contudo, a resolução pode ser obtida segundo o procedimento anterior.

$$\mathbf{P}_d(t) = e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \int e^{\int \frac{1}{\tau} dt} f(t) dt + A e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \Rightarrow$$

logo,

$$\begin{aligned}
f(t) &= \frac{1}{\tau} (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \int e^{\int \frac{1}{\tau} dt} \frac{1}{\tau} (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} dt + A e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \frac{1}{\tau} (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 \int e^{\int \frac{1}{\tau} dt} e^{j\omega t} dt + A e^{-\int \frac{1}{\tau} dt} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \int e^{\frac{t}{\tau}} \cdot e^{j\omega t} dt + A e^{-t/\tau} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \int \exp\left(\frac{t}{\tau} + j\omega t\right) dt + A e^{-t/\tau} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \int \exp(1 + j\omega\tau)t/\tau dt + A e^{-t/\tau} \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0}{\tau} [e^{-\frac{t}{\tau}} e^{(1+j\omega\tau)t/\tau}] \cdot \left( \frac{\tau}{(1+j\omega\tau)} \right) + Ae^{-t/\tau} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0}{\tau} \cdot \frac{\tau}{(1+j\omega\tau)} \cdot (e^{-\frac{t}{\tau}} e^{\frac{t}{\tau}} e^{j\omega t}) + Ae^{-t/\tau} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0}{(1+j\omega\tau)} \cdot (e^{j\omega t}) + Ae^{-t/\tau} \Rightarrow \end{aligned}$$

eliminando o termo transiente  $Ae^{-t/\tau}$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t}}{(1+j\omega\tau)} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 \mathbf{E}}{(1+j\omega\tau)} \end{aligned}$$

substituindo na Eq. (39),

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= P_\infty + P_0 \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= (\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 \mathbf{E} + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 \mathbf{E}}{(1+j\omega\tau)} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= (\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t}}{(1+j\omega\tau)} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= (\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 (\cos \omega t + j \text{sen } \omega t) \\ &\quad + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 (\cos \omega t + j \text{sen } \omega t)}{(1+j\omega\tau)} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= (\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t + j(\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 \text{sen } \omega t \\ &\quad + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t}{(1+j\omega\tau)} + j \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 \text{sen } \omega t}{(1+j\omega\tau)} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= (\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t}{(1+j\omega\tau)} \\ &\quad + j(\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 \text{sen } \omega t + j \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 \text{sen } \omega t}{(1+j\omega\tau)} \Rightarrow \\ \mathbf{P}_d(t) &= \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t}{(1+j\omega\tau)} \right\} \\ &\quad + j \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) \cdot \varepsilon_0 E_0 \text{sen } \omega t + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \varepsilon_0 E_0 \text{sen } \omega t}{(1+j\omega\tau)} \right\} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_d(t) &= \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{(1 + j\omega\tau)} \right\} \\
&\quad + j\varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{(1 + j\omega\tau)} \right\} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} (1 - j\omega\tau) \right\} \\
&\quad + j\varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} (1 - j\omega\tau) \right\} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} - j\omega\tau \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{(1 + (\omega\tau)^2)} \right\} \\
&\quad + j\varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \right. \\
&\quad \left. - j\omega\tau \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \right\} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} - j\omega\tau \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{(1 + (\omega\tau)^2)} \right\} \\
&\quad + j\varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \right\} \\
&\quad + \left\{ \omega\tau \varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \right\} \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \right\} \\
&\quad + \omega\tau \varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \\
&\quad + j\varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \right\} \\
&\quad - j\omega\tau \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \left( \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \Rightarrow \\
\mathbf{P}_d(t) &= (\varepsilon_{r\infty} - 1) \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \\
&\quad + \omega\tau \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \\
&\quad + j \left\{ (\varepsilon_{r\infty} - 1) \varepsilon_0 E_0 \sin \omega t + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \right. \\
&\quad \left. - \omega\tau \left( \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \right) \right\}. \tag{45}
\end{aligned}$$

Tomando apenas a parte real eq. (45),

$$P_d(t) = (\varepsilon_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E_0 \cos \omega t + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \quad (46)$$

$$+ \omega\tau \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \varepsilon_0 E_0 \text{sen } \omega t.$$

A dedução que se segue abaixo, resultante da Eq. (46), auxilia no estudo do comportamento da constante dielétrica ( $\varepsilon_r'$ ) e tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ) com variação de temperatura que será aprofundado posteriormente. Sabendo que  $E_0 \cdot \cos \omega t = E_0 \cdot e^{j\omega t}$ ,

$E_0 \cdot \text{sen } \omega t$  pode ser reescrito como

$$E_0 \cdot \text{sen } \omega t = E_0 \cdot e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})} = E_0 \cdot \left\{ \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + j \text{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \right\}$$

$$E_0 \cdot \text{sen } \omega t = E_0$$

$$\cdot \left\{ \left[ \cos \omega t \cdot \cos \frac{\pi}{2} + \text{sen } \omega t \cdot \text{sen} \frac{\pi}{2} \right] \right.$$

$$\left. + j \left[ \text{sen } \omega t \cdot \cos \frac{\pi}{2} - \text{sen} \frac{\pi}{2} \cdot \cos \omega t \right] \right\} \Rightarrow$$

$$E_0 \cdot \text{sen } \omega t = E_0 \cdot \{ \text{sen } \omega t + j [-\cos \omega t] \} \Rightarrow$$

$$E_0 \cdot \text{sen } \omega t = -j E_0 \cdot \{ \cos \omega t + j \text{sen } \omega t \} \Rightarrow$$

$$E_0 \cdot \text{sen } \omega t = -j E_0 \cdot e^{j\omega t} . \quad (47)$$

Substituindo a Eq. (47) em Eq. (46),

$$P = (\varepsilon_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E_0 \cos \omega t + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})\varepsilon_0 E_0 \cos \omega t}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$+ \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})\varepsilon_0 \omega \tau E_0 \text{sen } \omega t}{1 + \omega^2 \tau^2} \Rightarrow$$

$$P = \left[ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \quad (48)$$

$$- j \left[ \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 \omega \tau E_0 e^{j\omega t} .$$

A polarização dada pela Eq. (38) fica,

$$\begin{aligned}
P &= (\varepsilon_r^* - 1)\varepsilon_0 E = (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r - 1)\varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \Rightarrow \\
P &= (\varepsilon'_r - 1)\varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} - j\varepsilon''_r \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} .
\end{aligned} \tag{49}$$

Igualando as equações (48) e (49),

$$\begin{aligned}
&\left[ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} - j \left[ \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 \omega \tau_0 E_0 e^{j\omega t} \\
&= (\varepsilon'_r - 1)\varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} - j\varepsilon''_r \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \Rightarrow \\
&\left[ (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] - j \left[ \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 \omega \tau \\
&= (\varepsilon'_r - 1) - j\varepsilon''_r \varepsilon_0 \Rightarrow \\
&(\varepsilon'_r - 1) = (\varepsilon_{r\infty} - 1) + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \Rightarrow \\
&\frac{\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} .
\end{aligned} \tag{50}$$

$$\varepsilon'_r = \varepsilon_{r\infty} + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} . \tag{51}$$

E ainda, o fator de perdas é escrito como

$$\begin{aligned}
-j\varepsilon''_r \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} &= -j \left[ \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \\
\varepsilon''_r &= \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau .
\end{aligned} \tag{52}$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \omega \tau}{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty} \omega^2 \tau^2} . \tag{53}$$

Porém, substituindo as Eqs. (51) e (52) na Eq. (50),

$$\begin{aligned}
\varepsilon_r^* &= (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \left( \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{j\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cdot \left( \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \varepsilon_{r\infty} + \left( \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau} \right) .
\end{aligned} \tag{54}$$

As Eqs. (51), (52) e (54) são conhecidas como equações de Debye para polarização dinâmica com um tempo único de relaxação  $\tau$ , e são imprescindíveis na análise de materiais através da Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) (Kao, 2004). As equações de Debye, Eqs. (51) e (52), são utilizadas como resposta para um sistema com um único de tempo de relaxamento bem definido, e graficamente  $\varepsilon''_r \times \varepsilon'_r$  é representado por um semicírculo (Moulson; Herbert, 2003).

A partir da Eq. (51) é possível inferir que em baixas frequências ( $\omega\tau \ll 1$ ) os dipolos seguem o campo, mas quando a frequência característica chega a 1, ou seja, ( $\omega\tau = 1$ ), a constante dielétrica é máxima e a partir desse valor decresce no processo de relaxamento. Porém, para frequências muito altas ( $\omega\tau \gg 1$ ), os dipolos não conseguem acompanhar o campo e a polarização diminui gradualmente até zero (Abreu, 2023a). A Eq. (52) representa a componente imaginária que indica as perdas dielétricas na forma de absorção de energia.

Entretanto, nem todos os modelos possuem um tempo de relaxamento único e bem definido e dessa forma é necessário utilizar outros modelos baseados em equações empíricas conhecidos como não-Debye: Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami que auxiliam no estudo da polarização dielétrica e seus efeitos.

### 3.6 Modelos não Debye

Como já mencionado no tópico anterior o modelo de Debye representa um comportamento ideal, devendo ser utilizado quando há um tempo de relaxação, contudo na análise de dielétricos reais são observados mais de um tipo de relaxação e o modelo de Debye não se aplica.

Desta forma, com o objetivo de incluir efeitos de distribuição de tempos de relaxação Cole e Cole propuseram a relação empírica descrita na equação abaixo,

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty} + \left( \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \right) . \quad (55)$$

Através da Eq. (55)  $\varepsilon''_r$  é plotado em função de  $\varepsilon'_r$  em um diagrama de Argand, com  $0 < \alpha < 1$ . Observe que quando  $\alpha = 0$  a relaxação é tipo Debye. Com um pouco de álgebra a Equação (54) fica,

$$\varepsilon_r^* = (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r) = \varepsilon_{r\infty} + \left( \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_r^* &= (\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty} - j\varepsilon''_r) = \left( \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \frac{\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty} - j\varepsilon''_r}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \frac{\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} - \frac{j\varepsilon''_r}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}. \tag{56}
\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\varepsilon_r^* &= \frac{1}{1 + j^{1-\alpha}(\omega\tau)^{1-\alpha}} = \frac{j^\alpha}{j^\alpha + j(\omega\tau)^{1-\alpha}} \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + j\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + j\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + j(\omega\tau)^{1-\alpha}} \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \left( \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + j\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + j[(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)]} \right) \cdot \left( \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j[(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)]}{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j[(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)]} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \left( \frac{\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \cdot [(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)] + j\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)[(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)]}{\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + [(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)]^2} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \left( \frac{\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + j\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)[(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)]}{\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \left( \frac{\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)[(\omega\tau)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)]}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \left( \frac{\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{1-\alpha}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \left( \frac{\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{1-\alpha}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right) \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \left( \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \right). \tag{57}
\end{aligned}$$

Substituindo a Eq. (57) na Eq. (56), pode-se escrever a constante dielétrica como

$$\begin{aligned}
\varepsilon_r^* &= \frac{\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} - \frac{j\varepsilon''_r}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} \\
&= \left( \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \right) \\
\frac{\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} &= \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \Rightarrow \\
\varepsilon'_r &= \varepsilon_{r\infty} + \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}). \tag{58}
\end{aligned}$$

Já a permissividade imaginária fica,

$$\begin{aligned}
-\frac{j\varepsilon''_r}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} &= \frac{-j(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \Rightarrow \\
\varepsilon''_r &= \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}). \tag{59}
\end{aligned}$$

Entretanto, existem materiais que não obedecem ao modelo de Cole – Cole e nesse caso deve ser usada a equação de Davidson – Cole, com  $0 < \beta < 1$

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{(1 + j\omega\tau)^\beta}. \tag{60}$$

Sejam,

$$\operatorname{sen} \gamma = \frac{\omega\tau}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}}; \operatorname{cos} \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}}; \tan \gamma = \omega\tau;$$

Usando a relação abaixo,

$$(1 + j\omega\tau) = e^{j\gamma} \cdot \sqrt{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{e^{j\gamma}}{\operatorname{cos} \gamma}. \tag{61}$$

Logo, a Equação (60) fica

$$\begin{aligned}
\varepsilon_r^* &= \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{(1 + j\omega\tau)^\beta} = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{e^{j\gamma\beta}} \cdot \operatorname{cos}^\beta \gamma \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) (\operatorname{cos}^\beta \gamma) e^{-j\gamma\beta} \Rightarrow \\
\varepsilon_r^* &= \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \operatorname{cos}^\beta \gamma (\operatorname{cos} \beta\gamma - j \operatorname{sen} \beta\gamma) \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cos^\beta \gamma \cos \beta \gamma - j(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cos^\beta \gamma \sin \beta \gamma. \quad (62)$$

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cos^\beta \gamma \cos \beta \gamma. \quad (63)$$

$$\varepsilon_r'' = (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \cos^\beta \gamma \sin \beta \gamma. \quad (64)$$

E por fim, para a maioria dos materiais dielétricos reais o modelo de Havriliak-Negami (Havriliak; Negami, 1967; Kao, 2004) é o que melhor descreve os fenômenos de relaxação e fornece o melhor ajuste sendo descrito na Eq. (61),

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{(1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta}. \quad (65)$$

$\varepsilon_{rs}$ : permissividade relativa estática.

$\varepsilon_{r\infty}$ : permissividade relativa para altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ).

$\omega$ : frequência natural de oscilação angular.

$\tau$ : tempo de relaxamento.

Com  $0 < \alpha < 1$  e  $0 < \beta < 1$ .

As permissividades real e imaginária para o modelo descrito na Eq. (65) podem ser obtidas utilizando o procedimento realizado abaixo. Da Eq. (56),

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} - \frac{j\varepsilon_r''}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}.$$

Aplicando esse resultado na Eq. (65),

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} - \frac{j\varepsilon_r''}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \left( \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \right)^\beta. \quad (66)$$

Mas, da Eq. (57),

$$\left( \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \right)^\beta = \left( \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \right)^\beta. \quad (67)$$

Sejam,

$$r^2 = 1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}. \quad (68)$$

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}. \quad (69)$$

Logo, substituindo Eq. (67), (68) e (69) em (66),

$$\begin{aligned}\varepsilon_r^* &= \left( \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{r^2} \right)^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{1}{r^{2\beta}} \left[ 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) - j(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]^\beta.\end{aligned}\quad (70)$$

Sabendo que,

$$1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) = \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\operatorname{tg}\phi}$$

e substituindo a expressão acima na Eq. (70),

$$\begin{aligned}\varepsilon_r^* &= \frac{1}{r^{2\beta}} \left[ \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\operatorname{tg}\phi} - j(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{1}{r^{2\beta}} \left[ (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]^\beta \left[ \frac{1}{\operatorname{tg}\phi} - j \right]^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{1}{r^{2\beta}} \left[ (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]^\beta \left[ \frac{\operatorname{cos}\phi - j\operatorname{sen}\phi}{\operatorname{sen}\phi} \right]^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{1}{r^{2\beta} \cdot (\operatorname{sen}\phi)^\beta} \left[ (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]^\beta [\operatorname{cos}\phi - j\operatorname{sen}\phi]^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{1}{r^{2\beta} \cdot (\operatorname{sen}\phi)^\beta} \left[ (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]^\beta (e^{-j\phi})^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{(e)^{-j\phi\beta}}{r^{2\beta}} \left[ \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{(\operatorname{sen}\phi)^\beta} \right]^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{(e)^{-j\phi\beta}}{r^{2\beta}} \left[ \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1} \cdot \frac{r}{(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right]^\beta \Rightarrow\end{aligned}$$

assim,

$$\begin{aligned}\varepsilon_r^* &= \frac{(e)^{-j\phi\beta}}{r^{2\beta}} \left[ \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1} \cdot \frac{r}{(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right]^\beta \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{(e)^{-j\phi\beta}}{r^{2\beta}} [r]^\beta \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{(e)^{-j\phi\beta}}{r^\beta}. \quad (71)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \varepsilon_r^* &= \frac{\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} - \frac{j\varepsilon''_r}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{(e)^{-j\phi\beta}}{r^\beta} \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \frac{\varepsilon'_r - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} - \frac{j\varepsilon''_r}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{\cos\beta\phi - j\text{sen}\beta\phi}{r^\beta} \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r = \varepsilon_{r\infty} + \frac{(\cos\beta\phi - j\text{sen}\beta\phi)}{r^\beta} \cdot (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \Rightarrow \\ \varepsilon_r^* &= \varepsilon_{r\infty} + \frac{(\cos\beta\phi - j\text{sen}\beta\phi)}{r^\beta} \cdot (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}). \end{aligned} \quad (72)$$

$$\varepsilon'_r = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\cos\beta\phi}{r^\beta} \cdot (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \quad (73)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{\text{sen}\beta\phi}{r^\beta} \cdot (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \quad (74)$$

### 3.7 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

Após o fim Segunda Guerra Mundial foram desenvolvidas baterias de estado sólido, sensores eletroquímicos de alta temperatura e células de combustível com o intuito de evitar a ineficiência de Carnot, dessa forma era imprescindível avançar para tecnologia de estado sólido. Nesse contexto, os estudos aprofundados de sistemas com interfaces sólido-líquido ou sólido-sólido, atuando em temperaturas maiores que a ambiente, se tornaram extremamente necessários. Vale destacar que em uma interface diversas propriedades físicas mudam abruptamente devido aos fenômenos de polarizações reduzindo condutividade elétrica do sistema. Assim, com o objetivo medir uma resposta dinâmica resultante da ação de um estímulo elétrico variante no tempo, e obter informações sobre a estrutura do material, seus mecanismos de condução e sua natureza elétrica foi desenvolvida a técnica *Complex Impedance Spectroscopy (CIS)* (em português, Espectroscopia de Impedância Complexa) (Barsoukov; Macdonald, 2018).

A EIC foi desenvolvida originalmente no trabalho de K.S. Cole e R.H. Cole para auxiliar na caracterização dos efeitos de relaxamento que surgem em níveis microestruturais e atômicos (Moulson; Herbert, 2003). Na análise de Espectroscopia de Impedância Complexa os dados são ajustados e comparados com um circuito equivalente que servirá de auxílio na investigação dos processos físicos que ocorrem no material. A

principal característica da técnica da EIC é a medição e estudo das funções associadas a impedância: admitância ( $Y^* \equiv I/Z^*$ ), módulo elétrico ( $M^* \equiv I/\varepsilon^*$ ) e  $\varepsilon^*$  (Barsoukov; Macdonald, 2018).

Desta forma, é possível dizer que a técnica EIC consiste na investigação da resposta elétrica da amostra ao ser submetida a um sinal AC excitado por uma diferença de potencial ou tensão  $V(t) = V_0 \cdot \text{sen}(2\pi ft) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$ , com frequência radial de oscilação  $\omega \equiv 2\pi f$ , com uma baixa amplitude  $V_0$ . Assim, a resposta ao sinal de entrada deverá ser uma senóide com a mesma frequência, porém com um deslocamento de fase, ou seja,  $I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \theta)$  (Lvovich, 2012).

Tomando a razão entre a tensão e a corrente elétrica,

$$Z^* = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)}. \quad (75)$$

É obtida a expressão matemática para impedância complexa. Nesse contexto, a impedância complexa pode ser pensada como a capacidade de resistir a passagem de corrente. Entretanto, utilizando a relação de Euler:  $e^{j\theta} = \cos\theta + j\text{sen}\theta$  é possível reescrever os sinais de tensão e a corrente elétrica como,

$$Z^* = \frac{V_0 \cdot e^{j\omega t}}{I_0 \cdot e^{j(\omega t - \theta)}} = Z_0 \cdot e^{j\theta} = Z_0 \cdot (\cos\theta + j\text{sen}\theta) = Z' + jZ''. \quad (76)$$

Contudo, a impedância é um conceito mais geral do que a resistência pura ou capacitância pura, pois considera as diferenças de fases entre os sinais (Barsoukov; Macdonald, 2018). Desse modo, uma outra forma de definir a impedância complexa é como uma resistência que surge em oposição ao fluxo de corrente elétrica que atravessa um circuito formado por capacitores, indutores e resistores. Onde as componentes impedância real e impedância imaginária representam a resistência ao fluxo de corrente e capacidade de armazenamento de energia elétrica, respectivamente (Lvovich, 2012).

Desta forma, através de EIC é possível estudar as respostas elétricas das cerâmicas utilizando circuitos elétricos formados elementos simples (resistência, capacitor, indutor e elemento de fase constante e etc) (Yuan, 2010). Nesta tese não serão analisados circuitos envolvendo indutores.

No domínio da frequência ( $\omega$ ) para sistema puramente resistivo com  $Z' = R$  e  $Z'' = 0$  a impedância pode ser definida por,

$$Z^* = Z_R(\omega) \equiv R. \quad (77)$$

A impedância no capacitor é definida pela equação abaixo:

$$Z_C(\omega) \equiv \frac{1}{j\omega C} = Z_C. \quad (78)$$

Já a impedância no indutor é dada por,

$$Z_L(\omega) \equiv j\omega L = Z_L. \quad (79)$$

E capacitância complexa pode ser relacionada a impedância complexa da seguinte forma,

$$\begin{aligned} Z^* \equiv \frac{1}{j\omega C^*} \Rightarrow C^* &= \frac{-j}{\omega Z^*} = \frac{-j}{\omega} \cdot \left( \frac{Z' - jZ''}{Z' + jZ''} \right) \cdot \left( \frac{1}{Z' - jZ''} \right) \\ &= \frac{1}{\omega} \left( \frac{-jZ' - Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \Rightarrow \\ C^* &= \frac{-1}{\omega} \left( \frac{Z'' + jZ'}{Z'^2 + Z''^2} \right). \end{aligned} \quad (80)$$

Com,

$$C' = \frac{-Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)}; C'' = \frac{-Z'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)}. \quad (81)$$

Da mesma forma, é possível relacionar a impedância complexa com a permissividade, reescrevendo a equação (21),

$$\begin{aligned} \varepsilon_r^* &= \frac{C^*}{C_0} \\ Z^* \equiv \frac{1}{j\omega C^*} &= \frac{-j}{\omega C_0 \varepsilon_r^*} = \frac{-j}{\omega C_0} \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''} \right) = \frac{-j}{\omega C_0} \left( \frac{\varepsilon_r' + j\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} \right) \Rightarrow \end{aligned} \quad (82)$$

assim,

$$Z^* = \frac{1}{\omega C_0} \cdot \left( \frac{\varepsilon_r'' - j\varepsilon_r'}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} \right). \quad (83)$$

A parte real e imaginária podem ser expressas respectivamente como,

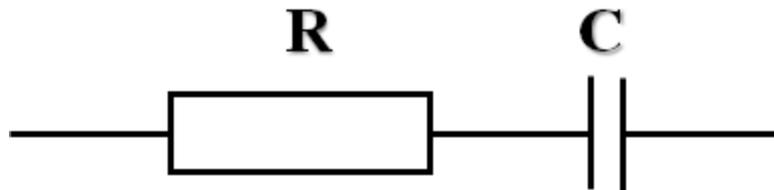
$$Z' = \frac{\varepsilon_r''}{\omega C_0(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)} ; Z'' = \frac{\varepsilon_r'}{\omega C_0(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)} \quad (84)$$

A seguir são apresentados alguns modelos de circuitos elétricos formados pela combinação de elementos simples desenvolvidos com o intuito de compreender melhor os fenômenos eletroquímicos (Lasia, 2014; Yuan, 2010).

### 3.7.1 Circuito RC em Série

Para a continuidade da análise das repostas elétricas das cerâmicas será iniciado o estudo dos circuitos elétricos pelo modelo mais simples formado por um resistor e capacitor em série Figura 5.

Figura 5 – Circuito RC em série.



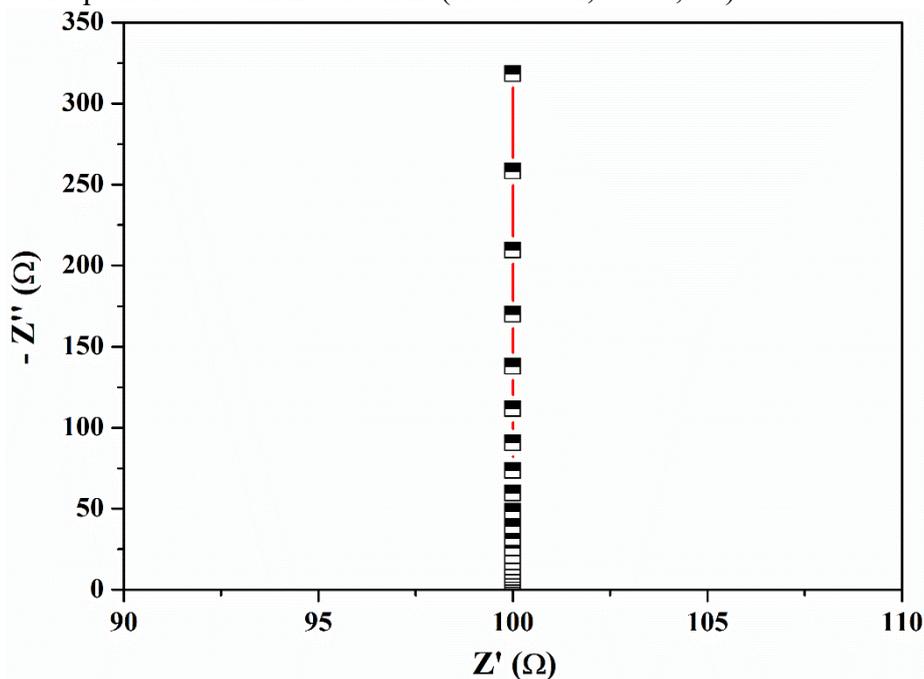
Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como na associação de resistores em série a impedância total pode ser obtida da mesma forma que a resistência equivalente, ou seja, pela soma das impedâncias do circuito,

$$\begin{aligned} Z^* &= Z_R + Z_C \\ Z^* &= R + \frac{1}{j\omega C} \\ Z^* &= R + (j\omega C)^{-1} \\ Z^* &= R - j(\omega C)^{-1} \end{aligned} \quad (85)$$

Na Figura 6 abaixo é apresentado o diagrama de Nyquist para um resistor e capacitor ligados em série.

Figura 6 – Diagrama de Nyquist do resistor e do capacitor em série na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz ( $R = 100 \Omega$ ,  $C = 0,5 \text{ F}$ ).

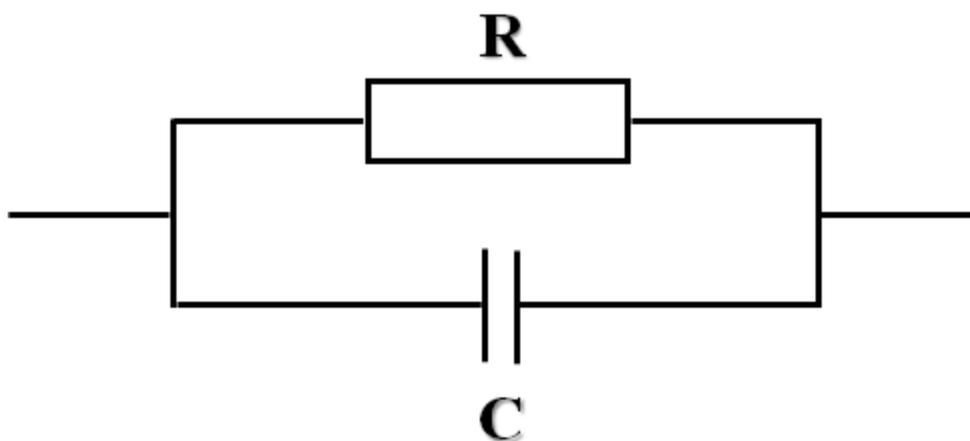


Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada de YUAN 2010.

### 3.7.2 Circuito RC em paralelo

A Figura 7 representa um modelo esquemático de circuito formado por um resistor e um capacitor em paralelo.

Figura 7 – Circuito RC em paralelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O procedimento para calcular a impedância total do circuito RC em paralelo é análogo ao cálculo resistência equivalente para esse mesmo tipo de circuito. Logo,

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z'} + \frac{1}{Z''} = \frac{1}{R} + \frac{1}{(j\omega C)^{-1}} = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{1 + j\omega RC}{R} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1 + j\omega RC}{R} \Rightarrow Z^* = \frac{R}{1 + j\omega RC} \cdot \frac{(1 - j\omega RC)}{(1 - j\omega RC)} \Rightarrow$$

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \Rightarrow$$

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

Seja  $\tau = RC$ ,

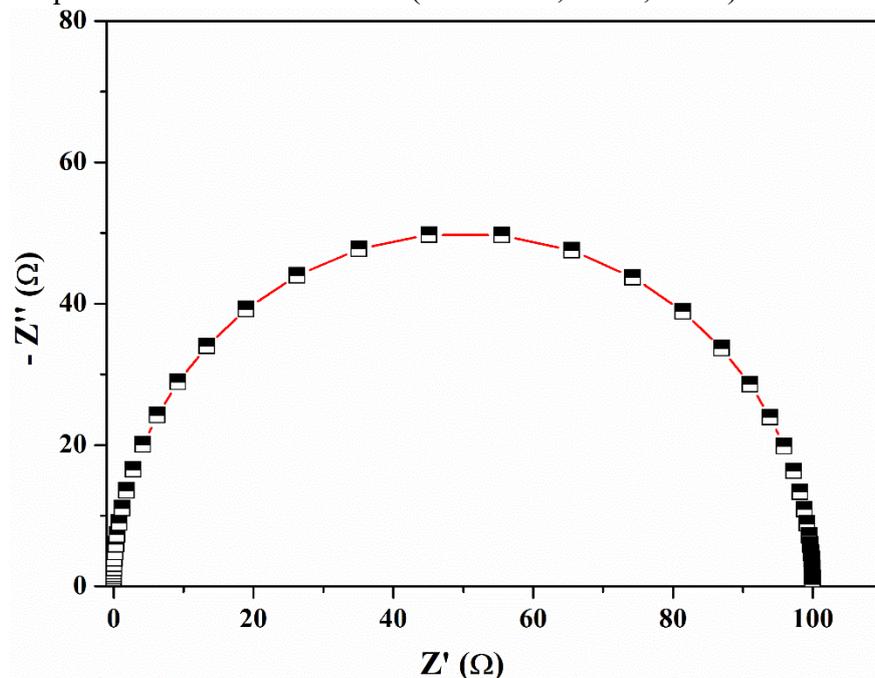
$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega R\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (86)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (87)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (88)$$

A Figura 8 apresenta o gráfico de Nyquist da resistência pela capacitância em paralelo, formado por um semicírculo ideal, com o diâmetro a R e frequência máxima  $\omega_{max} = \tau^{-1} = (RC)^{-1}$  (YUAN, 2010).

Figura 8 – Gráfico de Nyquist do resistor e do capacitor em série na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz ( $R = 100 \Omega$ ,  $C = 0,005 \text{ F}$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada de YUAN 2010.

Devido sua natureza policristalina os materiais cerâmicos são compostos por vários aglomerados de cristais únicos, chamados de grãos. Em geral, os grãos podem ser vistos através de microscópio na faixa de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . O conhecimento de tamanho e forma dos grãos, assim como a presença de porosidade, segundas fases contribuem para determinar a microestrutura dos materiais (Barsoum, 2003). Entretanto, nos materiais cerâmicos os grãos não se encontram aglutinados havendo entre estes uma região de disjunção, denominada de limite de grão ou contorno grão. Os contornos de grão são definidos como qualquer superfície de separação entre dois grãos com mesma composição e estrutura e cristalina (Carter, 2007). Em uma cerâmica policristalina real a análise de impedância deve apresentar no mínimo dois processos de relaxamento que estão relacionados aos grãos e contorno de grãos (Moulson; Herbert, 2003; Lvovich, 2012).

Entretanto, para uma ampla faixa de materiais, nem sempre é possível utilizar um circuito simples (capacitor, indutor, resistor) para analisar as repostas elétricas das cerâmicas, comportamento dos grãos, contornos de grãos e efeitos de eletrodos. Nesse caso, deve-se usar um elemento de fase constante (CPE) na modelagem dos circuitos (Lasia, 2014). O CPE é um elemento de circuito não intuitivo e sua descoberta é oriunda de investigações sobre respostas de sistemas reais (Yuan, 2010). A impedância no CPE dada pela equação abaixo,

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1} \cdot (j\omega)^{-n}. \quad (89)$$

Onde,  $q$  é um fator de proporcionalidade.

O CPE pode atuar no circuito como indutor, resistor, impedância de Warburg, ou capacitor dependendo dos os valores de  $n$  ( $n = -1; 0; 0,5; 1$ ), respectivamente. Os valores observados para o CPE podem variar de acordo com a composição e espessura da amostra, com a rugosidade de sua superfície, com a distribuição irregular de corrente etc (Yuan, 2010).

### 3.7.3 Circuito R e CPE em série

Para uma associação em série a impedância total é calculada como a soma das suas impedâncias individuais de cada elemento do circuito,

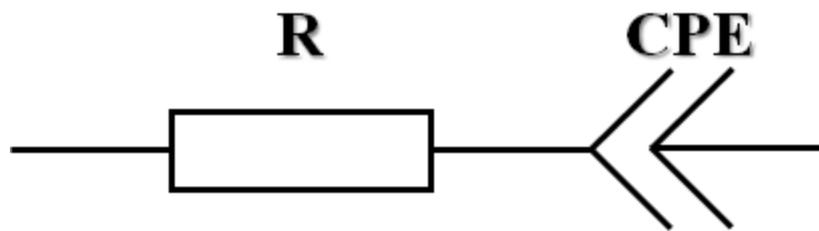
$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R + Z_{CPE}(\omega) = R + q^{-1} \cdot (j\omega)^{-n} \Rightarrow \\ Z(\omega) &= R + \frac{1}{q\omega} (j)^{-n} = R + \frac{1}{q\omega} \left[ \cos\left(-n\frac{\pi}{2}\right) + j\text{sen}\left(-n\frac{\pi}{2}\right) \right] \Rightarrow \end{aligned} \quad (90)$$

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{q\omega} \cos\left(-n\frac{\pi}{2}\right) + \frac{j}{q\omega} \operatorname{sen}\left(-n\frac{\pi}{2}\right) \Rightarrow$$

$$Z(\omega) = \left[ R + \frac{1}{q\omega} \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) \right] - \frac{j}{q\omega} \operatorname{sen}\left(n\frac{\pi}{2}\right). \quad (91)$$

A Figura 9 apresenta um modelo esquemático de um circuito formado por um resistor e um CPE associados em série.

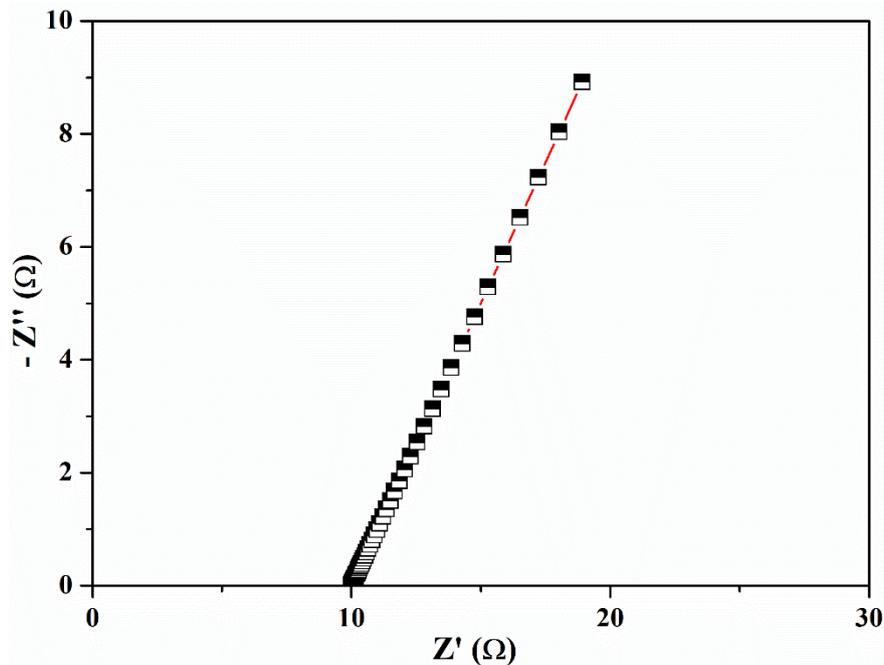
Figura 9 – Esquema do circuito R-CPE em série.



Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada de YUAN 2010.

A Figura 10, mostra gráfico de Nyquist formado por um diagrama no plano complexo composto por um resistor e um CPE em série.

Figura 10 – Gráfico de Nyquist para uma associação em série de resistor e CPE na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz ( $R = 10 \Omega$ ,  $q = 1 \Omega^{-1} s^{0.5}$ ,  $n = 0.5$ ).

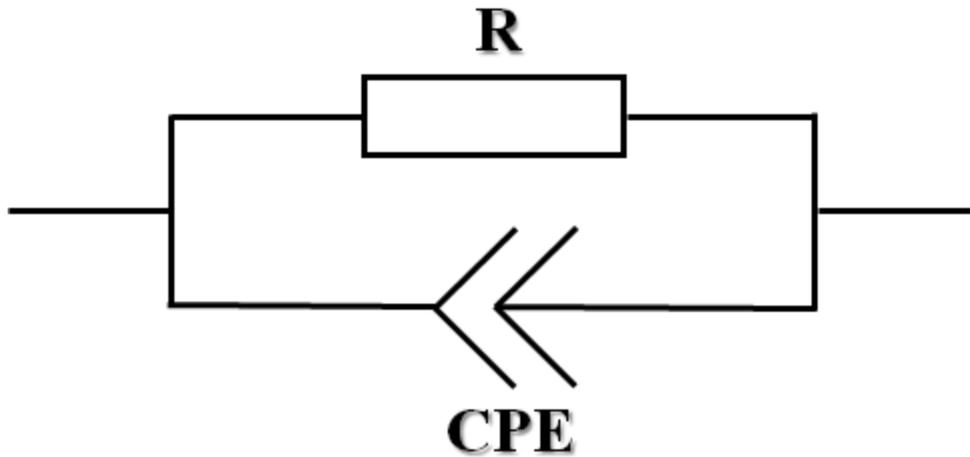


Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada de YUAN 2010.

### 3.7.4 Circuito R e CPE em Paralelo

A Figura 11 apresenta um modelo esquemático de um circuito formado por um resistor e um CPE associados em paralelo.

Figura 11 – Esquema do circuito R-CPE em paralelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

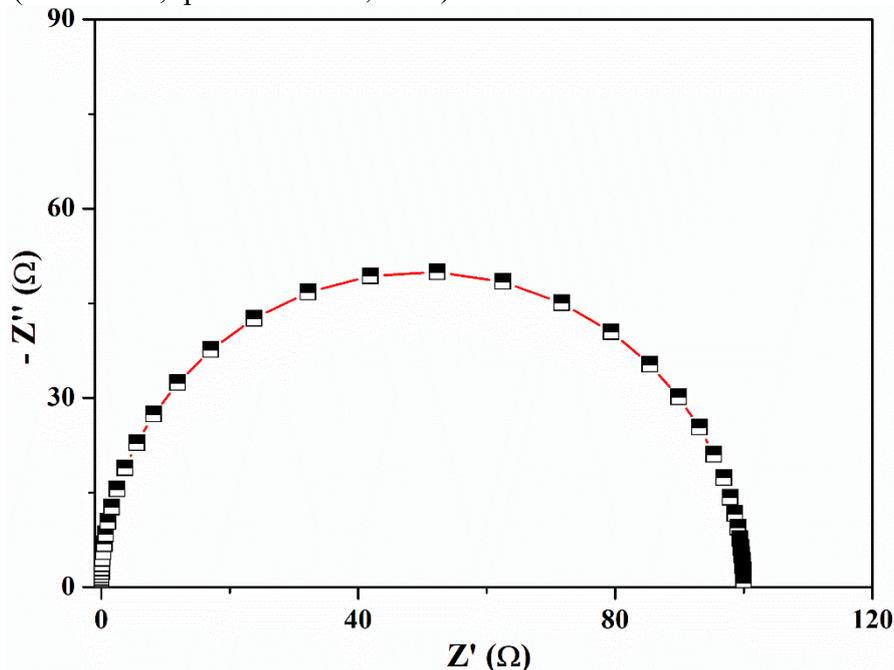
A impedância total do circuito R-CPE é calculada a partir de

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z(\omega)} &= \frac{1}{R} + \frac{1}{Z_{CPE}(\omega)} = \frac{1}{R} + q(j\omega)^n \Rightarrow \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{[1 + Rq(j\omega)^n]}{R} \Rightarrow \\ Z(\omega) &= \frac{R}{1 + Rq(j\omega)^n} \Rightarrow \\ Z(\omega) &= \frac{R}{1 + j^n Rq(\omega)^n} = \frac{R}{1 + Rq\omega^n \left( \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j\text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)} \Rightarrow \\ Z(\omega) &= \frac{R}{1 + Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jRq\omega^n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \Rightarrow \\ Z(\omega) &= \frac{R}{\left[1 + Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right] + jRq\omega^n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \cdot \left\{ \frac{\left[1 + Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right] - jRq\omega^n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\left[1 + Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right] - jRq\omega^n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \right\} \Rightarrow \\ Z(\omega) &= \frac{R + R^2 q\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - jR^2 q\omega^n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\left[1 + Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]^2 + \left[Rq\omega^n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]^2} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Z(\omega) &= \frac{R + R^2 q \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j R^2 q \omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1^2 + 2Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2 q^2 \omega^{2n} \cos^2\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2 q^2 \omega^{2n} \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \Rightarrow \\
Z(\omega) &= \frac{R + R^2 q \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j R^2 q \omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2 q^2 \omega^{2n} \left\{ \cos^2\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right\}} \Rightarrow \\
Z(\omega) &= \frac{R + R^2 q \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j R^2 q \omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2 q^2 \omega^{2n}} \Rightarrow \\
Z(\omega) &= \frac{R + q R^2 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2 q^2 \omega^{2n}} - j \frac{q R^2 \omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2 q^2 \omega^{2n}} \quad (92)
\end{aligned}$$

A Figura 12, representa o gráfico de Nyquist formado por um resistor e um CPE em paralelo.

Figura 12 – Gráfico de Nyquist para uma associação em paralelo de resistor e CPE em paralelo na faixa de frequência de 1 mHz a 1 MHz (R = 100 Ω, q = 0.01 Ω<sup>-1</sup>s<sup>0.5</sup>, n = 1).



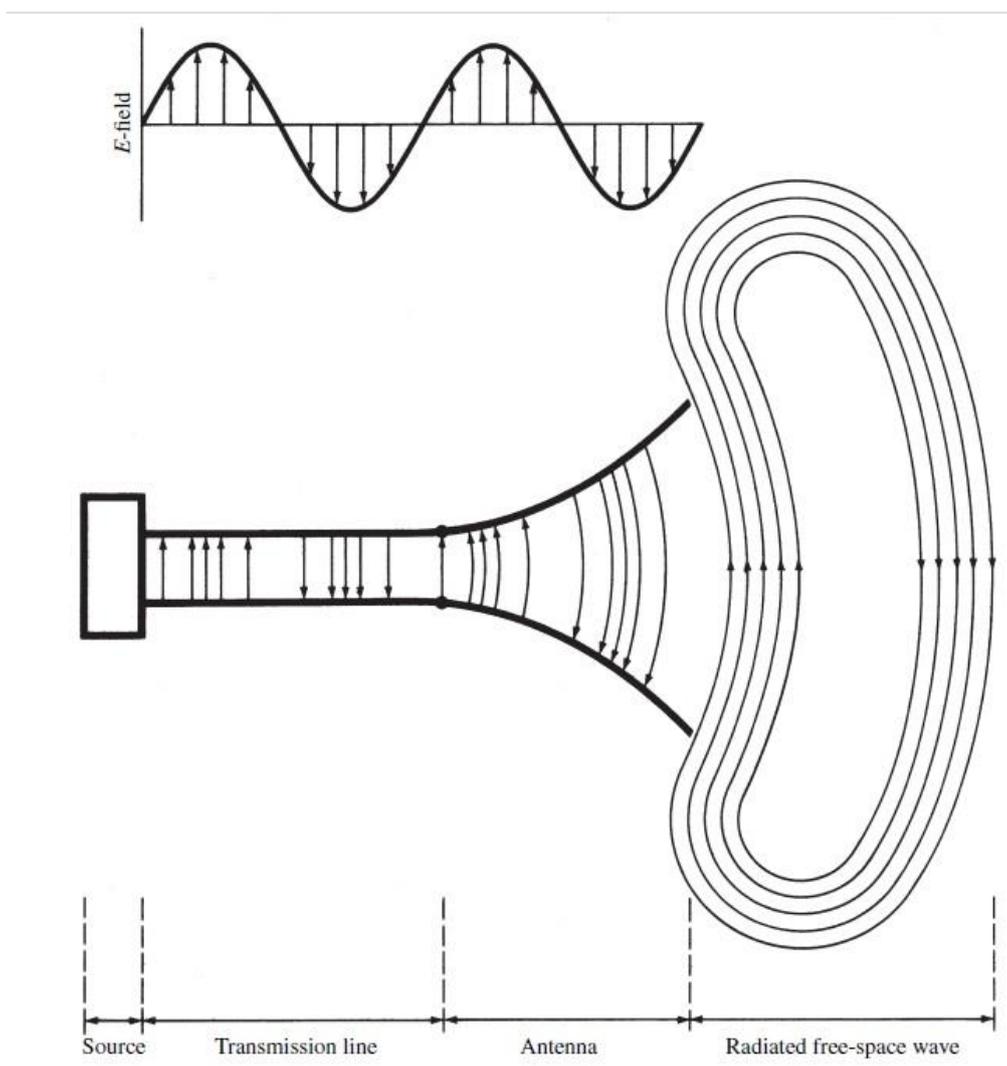
Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada de YUAN, 2010.

### 3.8 Antenas

Segundo o Padrão IEEE para Definições de Termos para Antenas (*IEEE Standard for Definitions of Terms for Antennas*) antena é um instrumento apropriado para emitir ou receber radiação de ondas eletromagnéticas. Desta forma, é possível dizer que uma

antena é um dispositivo recíproco, que independente de sua forma, tem por finalidade transmitir ou receber de ondas eletromagnéticas, ou seja é um mecanismo de transição entre o guia de onda e o espaço livre (Stutzman; Thiele, 1998). A Figura 13 apresenta uma antena como um dispositivo de transição. Na área de engenharia telecomunicações as antenas possuem aplicações diversas sendo alguns tipos os mais utilizados: antenas abertura, filamentos, refletoras e ressoadoras dielétricas, esta última é um dos focos deste trabalho. A subseção seguinte elenca os principais parâmetros antena.

Figura 13 – Antena como dispositivo de transição.



Fonte: Ballanis, 2016.

### 3.8.1 Parâmetros fundamentais de antenas

Esta seção tem o intuito de estudar os seguintes parâmetros de antenas: diagrama de radiação, densidade de potência radiada, intensidade de radiação, diretividade, ganho, eficiência de radiação de antenas que são imprescindíveis na análise dos resultados obtidos neste trabalho.

### 3.8.2 Diagrama de radiação

As propriedades de radiação de uma antena podem ser representadas através coordenadas tridimensionais. Os digramas dos gráficos gerados, em geral são definidos para regiões de campo distante (Ballanis, 2005). Segundo a ANATEL, o diagrama de radiação de uma antena é definido como a função descrita graficamente por um sistema de coordenadas espaciais das características de radiação da antena que é determinado em regiões distantes da antena.

### 3.8.3 Densidade de potência radiada

As ondas eletromagnéticas são utilizadas na transmissão de informações de um meio para o outro, através de uma estrutura guiada ou pelo ar. Desta forma, é possível inferir que há uma potência associada a estes campos. E a esta grandeza que descreve a intensidade de potência associada aos campos eletromagnéticos denomina-se o vetor de Poynting instantâneo (Ballanis, 2016). Que é dado por

$$\mathcal{W} = \mathbb{E} \times \mathbb{H} . \quad (93)$$

$\mathcal{W}$  = vetor de Poynting instantâneo ( $\text{W}/\text{m}^2$ ).

$\mathbb{E}$  = intensidade de campo elétrico instantâneo ( $\text{V}/\text{m}$ ).

$\mathbb{H}$  = intensidade de campo magnético instantâneo ( $\text{A}/\text{m}$ ).

Entretanto, a potência total que transpassa uma superfície fechada é dada por,

$$\wp = \oiint_S \mathcal{W} \cdot ds = \oiint_S \mathcal{W} \cdot \hat{n} dA . \quad (94)$$

$\wp$  = potência total instantânea ( $\text{W}$ ).

$\hat{n}$  = vetor unitário normal a superfície.

$dA$  = elemento de área da superfície fechada ( $m^2$ ).

Os campos complexos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  serão definidos com variações harmônicas do tipo  $e^{j\omega t}$  (Ballanis, 2005). São relacionados com os seus respectivos campos através de,

$$\mathbb{E}(x, y, z; t) = \text{Re}(\vec{E}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}).$$

$$\mathbb{H}(x, y, z; t) = \text{Re}(\vec{H}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}).$$

Logo, o vetor de Poynting pode escrito como,

$$\mathcal{W} = \text{Re}(\vec{E}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}) \times \text{Re}(\vec{H}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}). \quad (95)$$

Escrevendo em termos das partes reais de cada componente,

$$\text{Re}(\vec{E}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}) = \frac{1}{2}\{\vec{E}e^{j\omega t} + \vec{E}e^{-j\omega t}\}$$

$$\text{Re}(\vec{H}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}) = \frac{1}{2}\{\vec{H}e^{j\omega t} + \vec{H}e^{-j\omega t}\}$$

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2}\{\vec{E}e^{j\omega t} + \vec{E}e^{-j\omega t}\} \times \frac{1}{2}\{\vec{H}e^{j\omega t} + \vec{H}e^{-j\omega t}\} \Rightarrow$$

$$\mathcal{W} = \frac{1}{4}\{(\vec{E}e^{j\omega t} \times \vec{H}e^{j\omega t}) + (\vec{E}e^{j\omega t} \times \vec{H}e^{-j\omega t}) + (\vec{E}e^{-j\omega t} \times \vec{H}e^{j\omega t}) + (\vec{E}e^{-j\omega t} \times \vec{H}e^{-j\omega t})\} \Rightarrow$$

$$\mathcal{W} = \frac{1}{4}\{(\vec{E} \times \vec{H}e^{2j\omega t}) + (\vec{E} \times \vec{H}) + (\vec{E} \times \vec{H}) + (\vec{E} \times \vec{H}e^{-2j\omega t})\} \Rightarrow$$

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2}\{ \text{Re}[(\vec{E} \times \vec{H})e^{2j\omega t}] + \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \}$$

A média temporal do vetor de Poynting é dada por,

$$\mathcal{W}_{med} = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T \frac{1}{2} (\text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) + \text{Re}[(\vec{E} \times \vec{H})e^{2j\omega t}]) dt \Rightarrow$$

$$\mathcal{W}_{med} = \frac{1}{2T} \cdot \int_0^T \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) dt + \frac{1}{2T} \cdot \int_0^T \text{Re}[(\vec{E} \times \vec{H})e^{2j\omega t}] dt \Rightarrow$$

$$\mathcal{W}_{med} = \frac{1}{2T} \cdot \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \int_0^T dt + \frac{1}{2T} \cdot \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \int_0^T \text{Re}[e^{2j\omega t}] dt \Rightarrow$$

$$\mathcal{W}_{med} = \frac{1}{2} \cdot \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) + \frac{1}{2T} \cdot \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \int_0^T \cos(2\omega t) dt \Rightarrow$$

$$\mathcal{W}_{med} = \frac{1}{2} \cdot \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) + \frac{1}{2T} \cdot \frac{\text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \text{sen}(2\omega T)}{2\omega} \Rightarrow$$

quando  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ , o termo do lado direito se anula. Logo,

$$\mathcal{W}_{med} = \frac{1}{2} \cdot Re(\vec{E} \times \vec{H}) . \quad (96)$$

Assim a potência pode ser reescrita como,

$$\begin{aligned} \wp &= \iint_S \mathcal{W} \cdot ds = \iint_S \mathcal{W} \cdot \hat{n} dA = \iint_S \frac{1}{2} \cdot Re(\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \hat{n} dA \Rightarrow \\ \wp_{rad} &= \frac{1}{2} \iint_S Re(\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \hat{n} dA \Rightarrow \\ \wp_{rad} &= \iint_S \mathcal{W} \cdot \hat{n} dA . \end{aligned} \quad (97)$$

E considerando o caso de um radiador isotrópico,

$$\begin{aligned} \wp_{rad} &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (\mathcal{W}_0 \cdot \hat{r})(\hat{r} \cdot r^2 \text{sen } \theta) d\theta d\varphi \Rightarrow \\ \wp_{rad} &= 2\pi r^2 \mathcal{W}_0 \int_0^{\pi} \text{sen } \theta d\theta \Rightarrow \\ \wp_{rad} &= 2\pi r^2 \mathcal{W}_0 2 \Rightarrow \\ \wp_{rad} &= 4\pi r^2 \mathcal{W}_0 . \end{aligned} \quad (98)$$

### 3.8.4 Intensidade de radiação

A intensidade de radiação, em uma determinada direção, pode ser definida como potência radiada pela a antena por unidade de ângulo sólido. Analiticamente a intensidade de radiação é escrita como o produto entre a densidade de radiação e o quadrado da distância. A unidade de medida da densidade de radiação é medida em Watt por metro quadrado (W/m<sup>2</sup>) e da intensidade de radiação é Watt por ângulo sólido (W/por ângulo sólido) (Ballanis, 2016).

$$U \equiv \mathcal{W}_{rad} \cdot r^2 . \quad (99)$$

Portanto, a potência total fica,

$$\begin{aligned} \wp_{rad} &= \iint_S \mathcal{W} \cdot ds = \iint_S \mathcal{W}_{rad} \cdot \hat{n} dA = \iint_S \frac{U}{r^2} \hat{r} \cdot \hat{r} r^2 \sin \theta d\theta d\phi \Rightarrow \\ \wp_{rad} &= \iint_S U d\Omega . \end{aligned} \quad (100)$$

Mas,  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ , assim substituindo na equação acima,

$$\wp_{rad} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} U \sin \theta d\theta d\phi . \quad (101)$$

Para calcular a potência total radiada em uma fonte isotrópica deve-se atentar que a intensidade de radiação independe dos ângulos  $\theta$  e  $\Phi$ . Desse modo,

$$\begin{aligned} \wp_{rad} &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} U_0 \sin \theta d\theta d\phi = U_0 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi U_0 \Rightarrow \\ \wp_{rad} &= 4\pi U_0 \\ U_0 &= \frac{\wp_{rad}}{4\pi} \end{aligned} \quad (102)$$

### 3.8.5 Diretividade

A razão entre a intensidade de radiação (em uma direção qualquer) e a intensidade de radiação de uma fonte isotrópica é definida como a diretividade de uma antena (Ballanis, 2016). A diretividade de uma antena é adimensional.

$$D = \frac{U}{U_0} .$$

Ou,

$$D = \frac{4\pi U}{\wp_{rad}} . \quad (103)$$

### 3.8.6 Eficiência de antenas

As perdas de entrada e saída de uma antena possuem relação direta com sua eficiência total. As perdas de radiação são ocasionadas por fatores externos (descasamento de impedâncias entre antena e a linha de transmissão) e internos (dentro dos condutores ou dielétricos), e dessa forma, nem toda potência que é entregue na antena

é radiada, ou seja, a antena não capaz de radiar por completo toda a potência recebida (Ballanis, 2016).

A eficiência total pode ser escrita como,

$$e_t = e_c e_d e_r \quad (104)$$

$e_t$  = eficiência total (adimensional).

$e_c$  = eficiência condutiva (adimensional).

$e_d$  = eficiência dielétrica (adimensional).

$e_r$  = eficiência de reflexão (descasamento de impedâncias) também adimensional.

Devido à dificuldade em se calcular a eficiência condutiva e dielétrica são determinadas experimentalmente e a Eq. (95) pode ser reescrita como (Ballanis, 2016),

$$e_t = e_{cd} e_r \quad (105)$$

$e_{cd}$  = eficiência condutiva-dielétrica da antena (adimensional).

Desta forma, é possível definir a eficiência condutiva-dielétrica como,

$$e_{cd} = \frac{R_L}{R_L + R_r} \quad (106)$$

$R_L$  = resistência de perdas por condução/dielétrica.

$R_r$  = resistência de radiação.

A equação (86) pode ser reescrita como,

$$e_0 = e_r \left( \frac{R_L}{R_L + R_r} \right) \quad (107)$$

### 3.8.7 Ganho

O ganho de uma antena é definido como a razão entre a intensidade de radiação (direção arbitrária) e a potência total de entrada. O ganho tenha uma relação singular com a diretividade, mas também está relacionado com a eficiência das antenas (Ballanis, 2016). Assim, pode-se escrever

$$Gain = 4\pi \frac{\text{intensidade de radiação}}{\text{potência total (aceita) de entrada}} = 4\pi \frac{U(\theta, \phi)}{P_{in}} \quad (108)$$

### 3.8.8 Fator de qualidade $Q$

A medida do quanto de energia é perdida é mensurada através do fator de qualidade  $Q$ . Por definição essa grandeza é definida como o quociente entre a energia máxima armazenada pela energia média dissipada por ciclo (Kajfez, 1998; Sebastian, 2008).

Logo,

$$Q = 2\pi \frac{\text{energia máxima armazenada no ciclo}}{\text{energia média dissipada no ciclo}} . \quad (109)$$

Entretanto, o fator de qualidade é associado com ressoadores dielétricos de micro-ondas e pode ser reescrito em função da tangente de perda como,

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} . \quad (110)$$

Fica evidente que quanto menor for a tangente de perda maior deverá ser o fator de qualidade  $Q$ , e conseqüentemente mais energia pode ser armazenada através do material (Poole; Darwazeh, 2015).

### 3.9 Antenas ressoadoras dielétricas (*Dielectric resonator antenna DRA*)

O estudo pioneiro de Robert Davis Richtmyer realizado em 1939, na Stanford University foi o marco inaugural para o desenvolvimento da pesquisa teórica em ressoadores dielétricos (RDs). Contudo, o interesse da comunidade científica nessa linha de pesquisa só surgiu em 1960 com os trabalhos de Okaya & Barash (1962) (Petosa, 2007). Durante um longo período o uso dos ressoadores dielétricos ficou restrito ao armazenamento de energia devido a suas aplicações tradicionais como oscilador ou filtro em circuitos de micro-ondas. Para tais aplicações se faz necessário que o material que constitui o RD possua uma permissividade dielétrica maior que vinte ( $\epsilon_r > 20$ ) e um fator de qualidade entre 50 e 500, podendo chegar até 10.000 (Luk; Leung, 2003).

Contudo, foi somente após a publicação do artigo *The resonant cylindrical dielectric cavity antenna* (em português, Antena ressonante dielétrica de cavidade cilíndrica) de Stuart A. Long, Mark W. McAllister e Liang C. Shen em 1983, que os ressoadores dielétricos passaram a ser aceitos em aplicações como antenas. Nesse período

foi observado um grande avanço no alcance das antenas projetadas a partir de DRAs, devido ao aumento da frequência que ficou entre (100 – 300 GHz), e nessa faixa as DRAs se mostraram como uma alternativa vantajosa em relação as antenas metálicas que apresentavam uma grande redução em sua eficiência devido as perdas por condução. Em geral, as DRAs possuem baixas perdas que são inerentes as imperfeições do material que compõe sua fabricação. Dessa forma, foram desenvolvidos diversos outros estudos envolvendo geometrias diferenciadas no projeto de DRAs, como por exemplo: anel cilíndrico, hemisféricas, retangulares, tampa esférica, e triangular (Luk; Leung, 2003).

Entretanto, para o projeto e desenvolvimento de uma DRA é necessário utilizar materiais com algumas propriedades específicas, como por exemplo, coeficiente de temperatura frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo a zero, alto valor de permissividade relativa e fator de qualidade ( $Q \times f$ ) elevado. Além disso, devem ser utilizados DRAs com alta densidade relativa, pois este parâmetro tem forte influência nas propriedades elétricas dos materiais sendo responsável pelo aumento da permissividade, fator de qualidade, consequentemente decréscimo da tangente de perda (Sebastian, 2008).

### ***3.9.1 Análise da DRA cilíndrica***

O estudo acima teve o intuito de apresentar os principais parâmetros de antenas que serão analisados ao longo desta tese. Contudo, uma análise mais detalhada deve ser introduzida para uma melhor compreensão do efeito dos campos elétricos e magnéticos dentro de um ressonador dielétrico de formato cilíndrico. Nesse estudo o ressonador dielétrico será representado por uma cavidade cilíndrica com seu volume completamente preenchido por um material dielétrico.

Os modos ressonantes dentro de um ressonador dielétrico cilíndrico são: modos transversais elétricos (TE), transversais magnéticos (TM) e modos híbridos. É válido ressaltar que os modos híbridos são diferentes dos TE e TM, pois os modos transversais possuem uma dependência azimutal, enquanto que os híbridos não. Para aplicações em DRA cilíndricas os modos mais utilizados são:  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e  $HE_{1\delta}$ . Onde os subíndices do modo representam as direções de azimutal ( $\phi$ ), radial ( $r$ ) e axial ( $z$ ), respectivamente, e estão relacionados com as variações do campo. E  $\delta$  varia entre zero e um, e para altos valores da constante dielétrica se aproxima de um (PETOSA, 2007).

Desta forma, as paredes do cilindro serão consideradas como condutores magnéticos perfeitos e a sonda de alimentação não deve ter influência na solução do problema. Assim, é possível obter soluções aproximadas para as equações de Maxwell

dentro do ressoador dadas as condições de contorno e os modos de propagação de ondas eletromagnéticas no guia de onda cilíndrico (Luk; Leung, 2003). Assim, considerando os campos elétricos e magnéticos harmônicos é possível escrever,

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 . \quad (111)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 . \quad (112)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -j\omega\mu H . \quad (113)$$

$$\nabla \times \vec{H} = (\sigma + j\omega\varepsilon)E . \quad (114)$$

No entanto, cada campo elétrico e magnético possui três componentes, também chamados de campos transversos. Assim,

$$\vec{E}_t = (E_{xt}, E_{yt}, E_{zt}) . \quad (115)$$

$$\vec{H}_t = (H_{xt}, H_{yt}, H_{zt}) . \quad (116)$$

Aplicando o rotacional em Eq. (113),

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \vec{E} &= -j\omega\mu \nabla \times H \Rightarrow \nabla \cdot (\nabla \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -j\omega\mu \nabla \times H \Rightarrow \\ \nabla^2 \vec{E} &= j\omega\mu (\nabla \times H) . \end{aligned} \quad (117)$$

Substituindo a Eq. (114) em (117),

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E} &= j\omega\mu (\sigma + j\omega\varepsilon)E \Rightarrow \\ \nabla^2 \vec{E} &+ (\omega^2\mu\varepsilon - j\omega\mu\sigma)E = 0 . \end{aligned} \quad (118)$$

Definindo  $k^2 = \omega^2\mu\varepsilon - j\omega\mu\sigma$ , a equação (118) fica,

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 E = 0 . \quad (119)$$

Todavia, é importante destacar que as componentes de campo radial e azimutal podem ser escritas em termos de  $E_{zt}, H_{zt}$  e que suas soluções podem ser divididas em termos de modo transverso elétrico TE onde  $E_{zt} = 0$ , e transverso magnético TM onde  $H_{zt} = 0$  (Kajfez, Guillon, 1998). O índice  $t$  será omitido adiante.

A equação (119) pode ser resolvida através da separação de variáveis, o modo que será analisado inicialmente é o TM, ou seja,  $H_z = 0$ . Assim,

$$E_z(\rho, \phi, z) = Y(\rho, \theta) \cdot Z(z) . \quad (120)$$

As seguintes condições de contorno devem ser utilizadas para determinar a solução geral da Equação (119),

$$\begin{aligned} E_{z(\rho=a)} &= E_{\phi(\rho=a)} = 0 . \\ E_{\rho(z=0)} &= E_{\rho(z=L)} = E_{\phi(z=0)} = E_{\phi(z=L)} = 0 . \end{aligned}$$

Reescrevendo a Equação (119),

$$\nabla^2 E_z + k^2 E_z = 0 . \quad (121)$$

Utilizando a Equação (50) do Apêndice D, juntamente com as condições de contorno mencionadas anteriormente,

$$\begin{aligned} \psi_{TM(m,n,p)} &= \{[E_\nu J_\nu(k_\rho \rho) + F_\nu J_{-\nu}(k_\rho \rho)] \cdot (c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta) \\ &\cdot (A_\beta \cos \beta z)\}. \end{aligned} \quad (122)$$

As constantes  $A_\beta$ ,  $C_m$ ,  $D_m$ ,  $E_\nu$ ,  $F_\nu$  devem ser determinadas. Fazendo a seguinte substituição ( $\nu = m$ ), nos índices e sabendo que  $E_z = \psi_{TM(m,n,p)}$ . A Equação (122) fica,

$$\begin{aligned} E_z &= \{[E_m J_m(k_\rho \rho) + F_m J_{-m}(k_\rho \rho)] \cdot (c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta) \\ &\cdot (A_\beta \cos \beta z)\}. \end{aligned} \quad (123)$$

Considerando as condições de contorno do problema, e observando que a segunda solução da equação de Bessel é singular na origem, ou seja,  $F_m$  é nulo. Logo,

$$E_z = \{E_m J_m(k_\rho \rho)(c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta)(A_\beta \cos \beta z)\}. \quad (124)$$

Além disso, como,

$$\begin{aligned} E_{z(\rho=a)} = 0 &\Rightarrow J_m(k_\rho \rho) = 0 \Rightarrow \\ k_\rho \rho = X_{mn} &\Rightarrow k_\rho = \frac{X_{mn}}{\rho}. \end{aligned} \quad (125)$$

Onde  $X_{mn}$  são os zeros da  $m$ -ésima ordem da função de Bessel. E quando ( $\rho = a$ ) então,

$$k_\rho = \frac{X_{mn}}{a}. \quad (126)$$

Substituindo na equação (124),

$$E_z = \left\{ E_m J_m \left( \frac{X_{mn}}{a} \rho \right) (c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta) \cdot (A_\beta \cos \beta z) \right\}. \quad (127)$$

Usando a condição de contorno  $z = L$ , e tomando a derivada da equação (120) em função de  $z$  temos,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_z}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \left\{ E_m J_m \left( \frac{X_{mn}}{a} \rho \right) (c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta) (A_\beta \cos \beta z) \right\} \Rightarrow \\ &\frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} (A_\beta \cos \beta z) \Rightarrow \\ \frac{\partial E_z}{\partial z} &= -\beta (A_\beta \sin \beta z) \Rightarrow 0 = -\beta (A_\beta \sin \beta z) \Rightarrow \sin \beta L = 0. \end{aligned}$$

Para que esta condição seja verdadeira,

$$\beta = \frac{p\pi}{L}. \quad (128)$$

Reescrevendo a equação (127),

$$E_z = \left\{ E_m J_m \left( \frac{X_{mn}}{a} \rho \right) (c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta) \left( A_\beta \cos \frac{p\pi}{L} z \right) \right\}. \quad (129)$$

As constantes  $E_m$  e  $A_\beta$  podem ser incorporadas nas constantes centrais, desta forma,

$$E_z = \left\{ J_m \left( \frac{X_{mn}}{a} \rho \right) (C \cos m\theta + D \sin m\theta) \cos \frac{p\pi}{L} z \right\}. \quad (130)$$

Por fim, a solução geral para o modo TM pode ser escrita como,

$$\psi_{TM(m,n,p)} = \left\{ J_m \left( \frac{X_{mn}}{a} \rho \right) (C \cos m\theta + D \sin m\theta) \cos \frac{p\pi}{L} z \right\}. \quad (131)$$

De forma mais compacta,

$$\psi_{TM(m,n,p)} = \left\{ J_m \left( \frac{X_{mn}}{a} \rho \right) \begin{pmatrix} \cos m\theta \\ \sin m\theta \end{pmatrix} \cos \frac{p\pi}{L} z \right\}. \quad (132)$$

A frequência de ressonância pode ser calculada através de

$$k^2 = \omega^2 \mu \varepsilon - j \omega \mu \sigma$$

Se  $\sigma = 0$ ,

$$k^2 = \omega^2 \mu \varepsilon \Rightarrow \omega^2 = \frac{k^2}{\mu \varepsilon}. \quad (133)$$

Utilizando o Apêndice D,  $k^2_\rho = k^2 + \beta^2$ , substituindo na Equação (133),

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{1}{\mu \varepsilon} \cdot (k^2_\rho + \beta^2) \Rightarrow \\ 4\pi^2 f^2 &= \frac{1}{\mu \varepsilon} \cdot (k^2_\rho + \beta^2) \Rightarrow \\ f^2 &= \frac{1}{4\pi^2 \mu \varepsilon} \cdot (k^2_\rho + \beta^2). \end{aligned}$$

Mas, substituindo as equações (126) e (128) na expressão acima,

$$f_r(TM_{mnp}) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\varepsilon}} \cdot \left( \left( \frac{X_{mn}}{a} \right)^2 + \left( \frac{p\pi}{L} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (134)$$

Assim, para obter a solução da equação de onda no modo TE é só proceder de forma análoga ao procedimento acima. Assim, com  $E_z = 0$

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 H = 0. \quad (135)$$

Utilizando as condições de contorno do modo TE,

$$H_z = \{E_m J_m(k_\rho \rho)(c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta)(A_\beta \sin \beta z)\}. \quad (136)$$

E de forma mais compacta é possível escrever,

$$\psi_{TE(m,n,p)} = \left\{ J_m \left( \frac{X'_{mn}}{a} \rho \right) \begin{pmatrix} \cos m\theta \\ \sin m\theta \end{pmatrix} \sin \frac{p\pi}{L} z \right\}. \quad (137)$$

Logo, a frequência ressonante é escrita como,

$$f_r(TE_{mnp}) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\varepsilon}} \cdot \left( \left( \frac{X'_{mn}}{a} \right)^2 + \left( \frac{p\pi}{L} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (138)$$

## 4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE CERÂMICAS

### 4.1. Difração de raios – X (DRX)

A difração de raios – X é uma técnica extremamente importante no estudo e na determinação da estrutura cristalina dos materiais, este método propõe a utilização de radiação (raios – X) em uma amostra com o intuito de identificar a natureza, os parâmetros de rede, magnitude, orientação e estrutura dos cristais (Callister, 2013; Padilha, 1997).

A radiação eletromagnética denominada de raios – X possui altas energias e comprimentos de onda da ordem de espaçamentos atômicos dos sólidos. Quando uma amostra é atingida por um feixe de raios – X ocorre um espalhamento em todas as direções, este fenômeno é causado pelos elétrons ligados aos átomos ou íons atingidos pelo feixe. Entretanto, a difração ocorre quando um feixe de raios – X encontra uma rede cristalina constituída de átomos espaçados de forma regular que possuem espaçamentos comparáveis em tamanho ao comprimento de onda do feixe, dessa maneira o que deverá ser observado é uma interferência construtiva para certos ângulos e destrutiva para os demais (Callister, 2013; Padilha, 1997).

É possível observar esse fenômeno na Figura 13, que mostra um conjunto de planos cristalinos paralelos atingidos por um feixe de raios – X, monocromático, coerente e com comprimento de onda  $\lambda$ . O ângulo que o feixe incidente 1 faz com o plano A é igual a  $\theta$ . Entretanto, só haverá interferência construtiva, ou seja, reflexão, se a distância percorrida por cada um dos feixes for um múltiplo inteiro de  $\lambda$  (Callister, 2013; Eisberg, 1992; Padilha, 1997).

Desta forma é possível escrever

$$\overline{SQ} + \overline{QT} = n\lambda. \quad (139)$$

Mas,

$$\text{sen}\theta = \frac{\overline{SQ}}{d_{hkl}} = \frac{\overline{QT}}{d_{hkl}}. \quad (140)$$

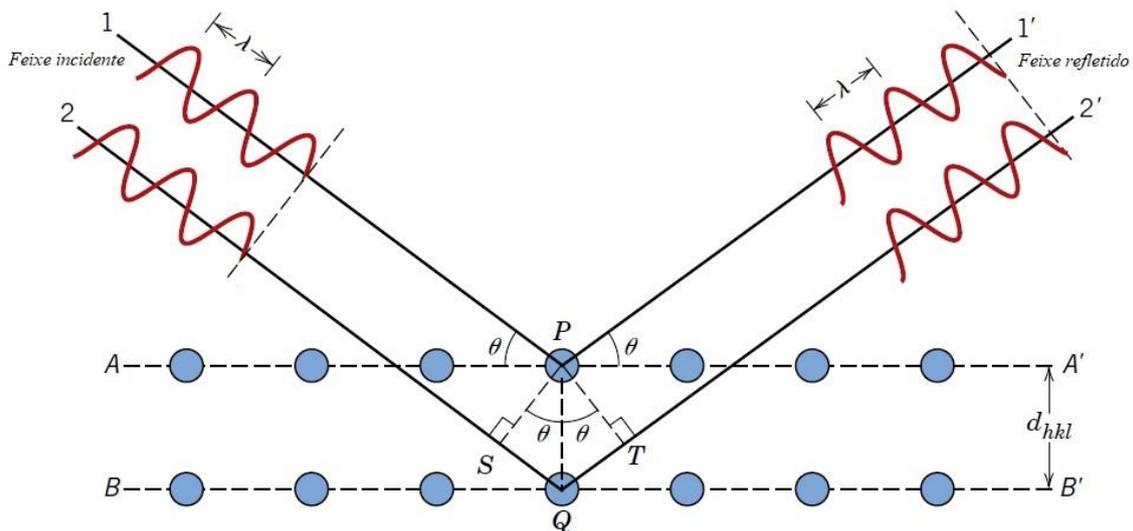
Logo,

$$\begin{aligned} d_{hkl} \text{sen}\theta + d_{hkl} \text{sen}\theta &= n\lambda \\ 2d_{hkl} \text{sen}\theta &= n\lambda. \end{aligned} \quad (141)$$

Onde  $n = 1, 2, 3 \dots$

A Equação (141) é conhecida como Lei de Bragg, se tal lei não for satisfeita então, não haverá difração (Eisberg,1992).

Figura 14 – Esquema simplificado do fenômeno de difração dos raios-X.



Fonte: CALLISTER, 2013.

O refinamento Rietveld é utilizado com o intuito de ratificar a estrutura encontrada pela difratometria de raios – X. Assim, o difratograma obtido pelo DRX é ajustado de acordo com altura, largura, forma, posição, ou seja, padrão difratométrico observado das amostras.

## 4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM, em inglês, *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica que possui alto grau de detalhamento tornando-se imprescindível para observação e obtenção de informações minuciosas sobre as superfícies dos materiais (Vasconcelos, 2020).

A microscopia de varredura (em instrumentos analógicos) possui um método de obtenção de imagens similar ao usado num tubo de raios catódicos de uma televisão. Contudo, os sistemas mais avançados, a varredura do material ocorre através de montagem automatizada do feixe elétrons sobre este, ou seja, a imagem é formada a partir da emissão de um feixe de elétrons sobre o substrato e esses elétrons são posteriormente coletados por detectores acima da amostra. O ângulo no qual as partículas carregadas são

refletidas, bem como o tipo de detector utilizado, permite determinar características de superfície, morfologia e até composição elementar da amostra em estudo (Goldstein, 2018).

Vale destacar que o microscópio eletrônico é um instrumento de medida similar ao microscópio óptico, porém com um potencial do aumento muito maior podendo gerar imagens de vírus ou até mesmo de molécula de DNA. Este fato se deve aos diferentes tipos de radiação utilizados, enquanto o microscópio óptico utiliza a luz como fonte de radiação, o microscópio eletrônico utiliza um feixe de elétrons. Sabe-se que a resolução de uma imagem, em microscopia, está condicionada ao comprimento de onda da fonte emissora. Quanto menor o comprimento de onda utilizado pelo equipamento durante a emissão, maior sua capacidade de chegar a escalas menores. Os elétrons podem associar-se a comprimentos muito baixos, se comparados à luz, por isso sua capacidade em gerar imagens muito mais detalhadas. Todos os conhecimentos sobre técnicas de preparação e de análises, bem como interpretações de imagens obtidas a partir destes equipamentos estão contidos no campo de estudo denominado microscopia eletrônica (Goldstein, 2018).

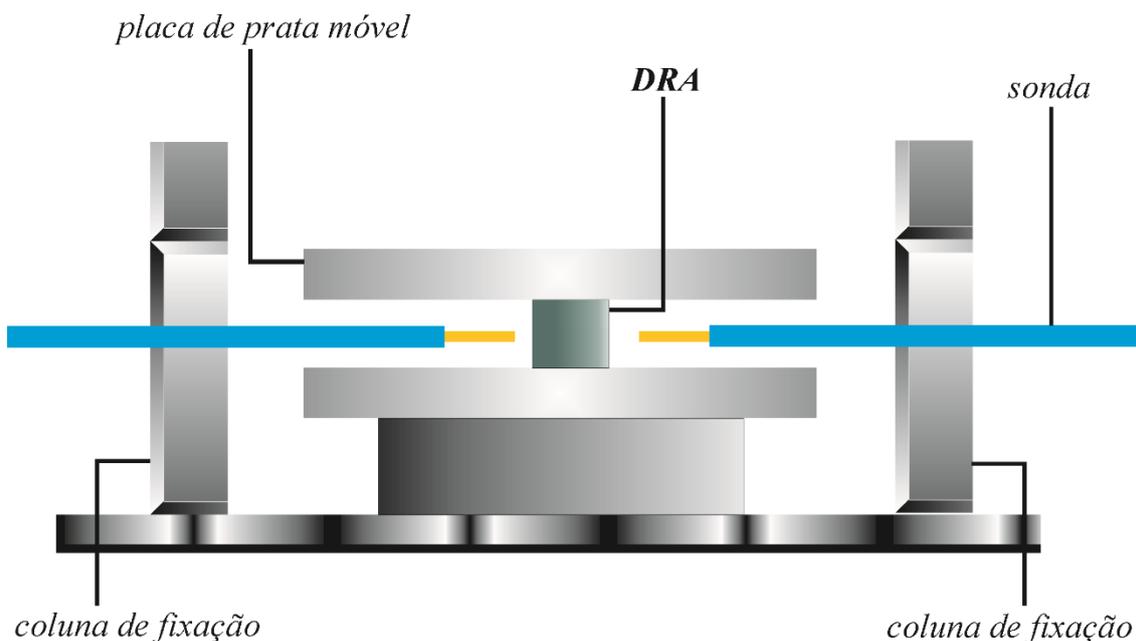
### **4.3 Caracterização em micro-ondas**

#### **4.3.1 Método de Hakki-Coleman**

O método Hakki e Coleman (1960) foi desenvolvido com o intuito de manter alta precisão no estudo das propriedades elétricas de um material na região de micro-ondas. Nesta análise uma amostra em formato cilíndrico é posicionada entre duas placas de prata (Figura 15). Com o objetivo de manter o melhor ajuste entre transmissão e recepção de sinal deve-se manter a proporção 2:1 entre altura e diâmetro da amostra, em geral é utilizado modo transversal elétrico  $TE_{011}$ , pois suas propriedades ressonantes permanecem inalteradas mesmo na presença de espaços de ar (*air gap*) entre a amostra cilíndrica e as placas condutoras (Sebastian, 2008).

Desta forma, quando a frequência produzida pelo analisador coincide com a frequência de ressonância natural do material o sinal de micro-ondas é transmitido e por esse motivo a amostra é chamada de ressoadora dielétrica (DR). Assim, modos de ressonância do ressoador são analisados através do seu espectro característico e a partir deste é possível obter a permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r$ ), a tangente de perda dielétrica ( $tg \delta$ ) e o fator de qualidade do material ( $Q$ ) (Sebastian, 2008).

Figura 15 – Esquema simplificado para medição de propriedades dielétricas na região de micro-ondas utilizando o método de Hakki – Coleman.



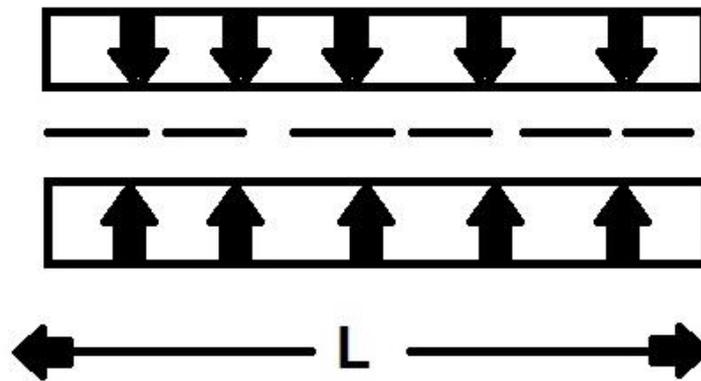
Fonte: Próprio autor, adaptado Sebastian, 2008.

#### 4.3.2 Medida do coeficiente de temperatura de frequência ressonante ( $\tau_f$ )

Segundo Ballanis 2008, uma das principais propriedades para que um material possa ser utilizado como um DR é possuir o coeficiente de temperatura de frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) próximo a zero. A temperatura tem forte influência na frequência de ressonância dos ressoadores de micro-ondas sendo responsável pela expansão das dimensões do material e pela variação da permissividade elétrica (Kajfez, Guillon, 1998). O  $\tau_f$  determina a mudança na frequência de ressonância com variação de temperatura, ou seja, este parâmetro mede a estabilidade térmica do DR (Sebastian, 2008).

Relação matemática entre o coeficiente de temperatura de frequência de ressonância e temperatura pode ser obtida utilizando um ressonador coaxial de micro-ondas de meia onda inicialmente preenchido com ar como modelo (Figura 16).

Figura 16 – Ressonador coaxial de meia onda.



Fonte: Adaptado de KAJFEZ, GUILLON, 1998.

Para o modo transversal eletromagnético (TEM) a ressonância ocorre quando  $L = \lambda/2$ . Entretanto, se o meio for preenchido com o vácuo, é possível escrever

$$\lambda = \lambda_0 = \frac{c}{f} \Rightarrow f = \frac{c}{2L}. \quad (142)$$

Sabendo que  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s. Contudo, se houver um aumento  $\Delta T$  na temperatura, a frequência irá variar. Tomando a derivada da Equação (142) em função de  $L$ ,

$$\begin{aligned} \frac{df}{dL} &= \frac{d}{dL} \left( \frac{c}{2L} \right) = \frac{c}{2} \cdot \left( \frac{-1}{L^2} \right) = \frac{c}{2L} \cdot \left( \frac{-1}{L} \right) = f \cdot \left( \frac{-1}{L} \right) \Rightarrow \\ \frac{df}{dL} &= -\frac{f}{L} \Rightarrow \frac{df_L}{f_L} = \frac{-dL}{L} \Rightarrow \\ \frac{df}{dL} &= \frac{df_L}{f_L} = \frac{-dL}{L}. \end{aligned} \quad (143)$$

Reescrevendo a Eq. (143),

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta L}{L}. \quad (144)$$

Para um sólido a variação da dilatação linear pode ser escrita como,

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha_L \cdot \Delta T. \quad (145)$$

Substituindo a Eq. (145) em (144),

$$\frac{\Delta f}{f} = -\alpha_L \cdot \Delta T. \quad (146)$$

Desta forma, a Eq. (146) relaciona a variação da frequência com a variação de temperatura para um ressonador preenchido com ar. Entretanto, se ao invés de ar na Figura 14, todo o espaço entre as placas do ressonador é preenchido por um material dielétrico de permissividade elétrica  $\varepsilon_r$ , a frequência será dada por,

$$f = \frac{c}{2L\sqrt{\varepsilon_r}}. \quad (147)$$

Sabendo que a temperatura atua na permissividade do material,

$$\frac{\Delta \varepsilon_r}{\varepsilon_r} = \tau_E \cdot \Delta T. \quad (148)$$

$\tau_E$ : coeficiente de temperatura da constante dielétrica.

O  $\tau_E$  é a constante de proporcionalidade dessa equação. Derivando a Eq. (147) em relação a  $\varepsilon_r$ ,

$$\begin{aligned} \frac{df_{\varepsilon_r}}{d\varepsilon_r} &= \frac{d}{d\varepsilon_r} \left( \frac{c}{2L\sqrt{\varepsilon_r}} \right) = \frac{c}{2L} \cdot \frac{d}{d\varepsilon_r} \left( \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r}} \right) = \frac{c}{2L} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r}} \right) \left( -\frac{1}{2\varepsilon_r} \right) \\ &= f_{\varepsilon_r} \cdot \left( -\frac{1}{2\varepsilon_r} \right) \Rightarrow \\ \frac{df_{\varepsilon_r}}{f_{\varepsilon_r}} &= -\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{d\varepsilon_r}{\varepsilon_r} \right). \end{aligned} \quad (149)$$

De acordo com as equações (143) e (149) é possível observar que a frequência ressonante é composta por dois fatores, um se relaciona com a dilatação do material e o outro com a permissividade, respectivamente. Assim,

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{df_L}{f_L} \cdot \frac{\Delta L}{dL} + \frac{df_{\varepsilon_r}}{f_{\varepsilon_r}} \cdot \frac{\Delta \varepsilon_r}{d\varepsilon_r}. \quad (150)$$

Substituindo as Eqs. (143) e (149) na Eq. (150),

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f}{f} &= \frac{-dL}{L} \cdot \frac{\Delta L}{dL} - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{d\varepsilon_r}{\varepsilon_r} \right) \cdot \frac{\Delta \varepsilon_r}{d\varepsilon_r} \Rightarrow \\ \frac{\Delta f}{f} &= -\frac{\Delta L}{L} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta \varepsilon_r}{\varepsilon_r}. \end{aligned}$$

Aplicando as equações (145) e (148) na expressão acima,

$$\frac{\Delta f}{f} = -\alpha_L \cdot \Delta T - \frac{1}{2} \cdot \tau_E \cdot \Delta T \quad (151)$$

Assim, o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância é definido como,

$$\begin{aligned} \tau_f \cdot \Delta T = \frac{\Delta f}{f} &= -\alpha_L \cdot \Delta T - \frac{1}{2} \cdot \tau_E \cdot \Delta T \Rightarrow \\ \tau_f &= -\alpha_L - \frac{1}{2} \cdot \tau_E \end{aligned} \quad (152)$$

Ou ainda,

$$\begin{aligned} \tau_f \cdot \Delta T &= \frac{\Delta f}{f} \Rightarrow \\ \tau_f &= \frac{1}{f_0} \cdot \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (153)$$

$T_0$  é a temperatura inicial;

$T$  é a temperatura final;

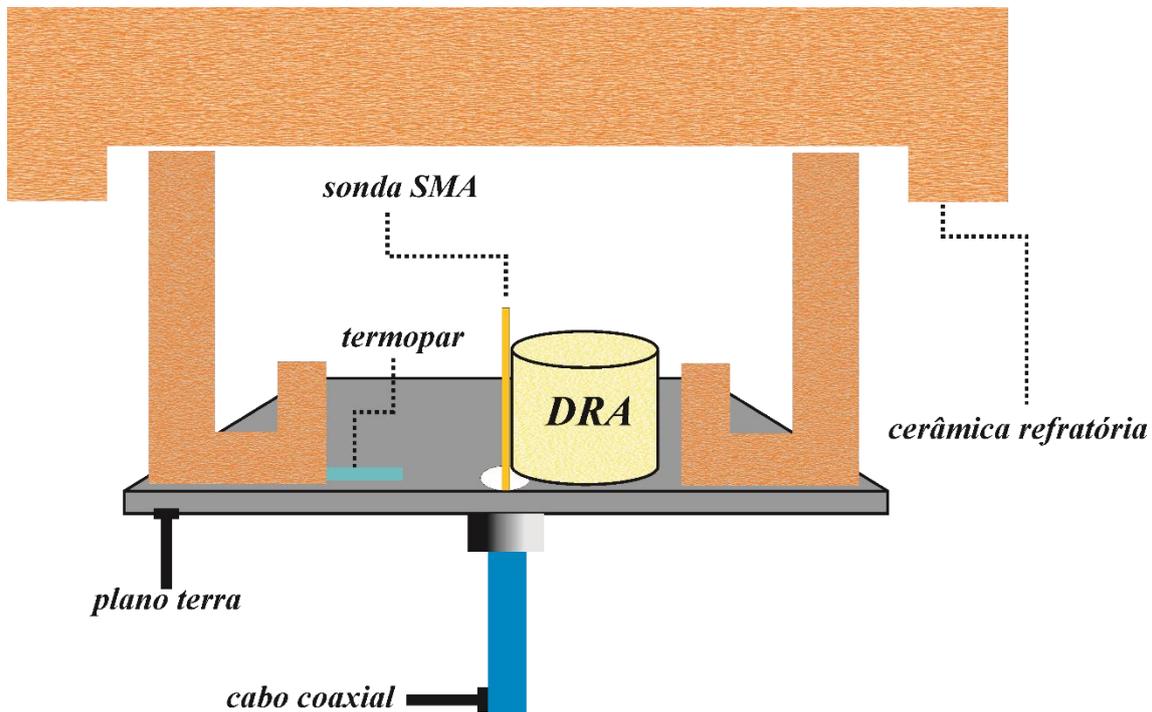
$f_0$  é a frequência medida na temperatura inicial;

$f$  é a frequência medida na temperatura final.

As equações (152) e (153) podem ser utilizadas para calcular o  $\tau_f$  de qualquer DR preenchido com um material dielétrico de  $\epsilon_r$  constante operando no modo TEM. Vale destacar que o  $\tau_f$  é medido em partes por milhão por grau Celsius (ppm/ $^\circ\text{C}$ ) e para que o seu valor seja nulo, o  $\tau_E$  deve ter o dobro do valor de  $\alpha_L$  e este deverá ser negativo (Sebastian, 2008).

Nesta tese a estabilidade térmica dos materiais foi estudada através do método de Silva, Fernandes e Sombra (SFS), que analisa o modo dominante e desta forma se difere do Courtney que procura o segundo modo ressonante que pode ser inibido devido à perda dielétrica (Silva; Fernandes; Sombra, 2012; Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017). Assim, com o intuito de evitar essa perturbação a utilização do método SFS é justificada. A Figura 17 mostra o esquema do método SFS.

Figura 17 – Esquema simplificado de medição do  $\tau_f$  com o forno acoplado.



Fonte: próprio autor, adaptado de Fernandes, 2012.

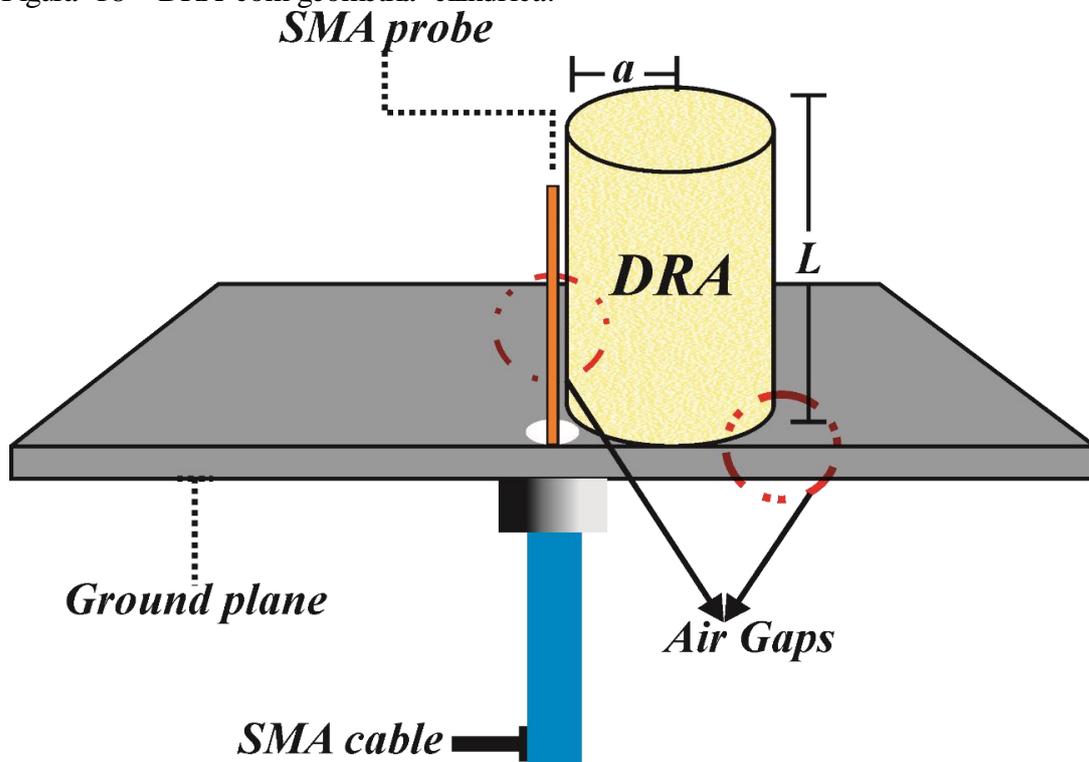
#### 4.3.3 Medidas de monopolo

As medidas de monopolo foram realizadas a partir da técnica desenvolvida por (Long, Mcallister, Shen, 1983), nesta técnica as amostras são excitadas sob a configuração de DRA, ou seja, a amostra deve ser posicionada junto a uma sonda coaxial/alimentação que fica inserida por baixo do plano terra (Colares et al., 2021; Petosa, 2007).

O sinal recebido mostrará a frequência de ressonância da DRA que deverá ser onde o coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ) é mínimo, o modo híbrido elétrico ( $HE_{11\delta}$ ) é o utilizado nesta análise. Contudo, esse estudo possui algumas adversidades em sua execução visto que a DRA analisada é colocada junto a sonda SMA em várias posições distintas de forma manual. Essa técnica busca o melhor ajuste entre amostra e sonda na qual haja menor perda de retorno e melhor casamento de impedâncias. Contudo, mesmo se utilizando de cautela e destreza no posicionamento da amostra é possível o surgimento de *air gaps* (espaços de ar) entre a amostra/sonda e entre amostra/plano terra. Esses espaços de ar afetam as medidas de diferentes formas diminuindo o valor do fator de qualidade  $Q$ , aumentando a frequência ressonante, alterando a impedância de entrada

(Abreu et al., 2020; Petosa, 2007). A Figura 18 mostra o esquema utilizado na medida de monopolo e os espaços de ar.

Figura 18 – DRA com geometria cilíndrica.



Fonte: Próprio autor, adaptado LUK, LEUNG, 2003.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Preparação das amostras

A amostra de BTS foi preparada segundo o método cerâmico convencional/reação do estado sólido nas proporções estequiométricas de cada composição. Os materiais precursores utilizados na síntese possuem alto grau de pureza BaCO<sub>3</sub> (99.99%, Vetec), TiO<sub>2</sub> (99.8%, Aldrich) e SiO<sub>2</sub> (99.9%, Aldrich). A equação química para o desenvolvimento da matriz BTS está descrita abaixo:



O material foi moído em moinho planetário de alta energia Fritsch Pulverisette 5, com velocidade de rotação 360 rpm por 4h. Após esse procedimento o pó foi calcinado a 1100 °C partindo da temperatura ambiente com uma velocidade de 10 °C/min por 6 h, na calcinação foi empregado o forno convencional controlado. Foi adicionado 10%, 20%, 30%, 40% em massa de TiO<sub>2</sub> na matriz BTS, assim as amostras foram chamadas de BTS, BTS10, BTS20, BTS30, BTS40 de acordo com a porcentagem de TiO<sub>2</sub>. As amostras para análise de DRA foram compactadas em formato cilíndrico via pressão uniaxial de 14 MPa, enquanto que as amostras para análise de radiofrequência foram compactadas em formato de discos com a mesma pressão, e por fim foram sinterizadas a 1200 °C por 4h.

### 5.2 Caracterização estrutural

A análise estrutural das amostras foi realizada através da difração Raios-X (XRD) com auxílio do difratômetro modelo (Rigaku D/max-B) com um monocromador de grafite usando todo de Cu (Cu-K $\alpha$ ), 40 kV, 30 mA,  $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ ), com intervalo angular em ( $2\theta$ ) de 20° - 80°, em uma geometria Bragg-Brentano com uma etapa de digitalização de 0.0013°. A identificação das fases foi feita usando o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *Crystallography Open Database* (COD). O refinamento estrutural segundo o método de Rietveld foi realizado no software GSAS (Toby; Von Dreele, 2013) para obter parâmetros de rede, determinar a composição das fases na amostra e eventuais fases secundárias. A morfologia da superfície das amostras foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura, Quanta 450 FEG-FEI com resolução nominal de 1 nm. O Quanta 450 FEG-FEI possui pressão variável e realiza as análises em alto e baixo vácuo, com estágio de aquecimento e resfriamento de amostras, com capacidade de análise química semiquantitativa (EDS) em campo simples ou amplo.

### 5.3 Análises em Radiofrequência

A Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) é uma técnica extremamente poderosa que permite analisar o comportamento elétrico dos materiais e obter informações importantes sobre seus mecanismos de condução, sua natureza elétrica, estrutura do material etc (Barsoukov; Macdonald, 2018). As medidas das propriedades elétricas ( $Z'$ ,  $Z''$ ,  $\varepsilon'_r$ ,  $\tan \delta$ ,  $C'$ ,  $\sigma_{AC}$ ) das amostras na região de radiofrequência foram realizadas através da técnica da EIC e utilizando um analisador de impedância Solartron SI 1260, controlado por computador que analisou faixas de frequências de 1Hz a 10MHz, variando a temperatura de 380° – 460° C. As amostras em formato de discos cerâmicos tiveram suas faces devidamente polidas e recobertas com tinta prata condutora para produzir um capacitor, após esse processo as amostras foram submetidas a secagem em uma temperatura de 500 °C por 2h.

A análise da capacitância tem como objetivo apontar o potencial das amostras como componentes constitutivos de capacitores. Materiais ferroelétricos com altos valores de  $\varepsilon_r$  são desejáveis para miniaturização de capacitores. Como já mencionado nesse trabalho, o BTS é um material ferroelétrico e dessa forma a sua capacitância depende da frequência e da temperatura. Nesse tipo de aplicação variações no campo elétrico e frequência são toleradas, entretanto mesmo em condições ambientais é possível que os ferroelétricos apresentem uma grande mudança em sua temperatura alterando de forma significativa os valores da constante dielétrica, fato que não é desejável em um capacitor (Kao, 2004). Desta forma, se faz necessário que o material possua um pequeno coeficiente de temperatura da capacitância (TCC), que pode ser escrito matematicamente da seguinte forma,

$$TCC = \frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dT} \Rightarrow \frac{l}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left( \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \right) \Rightarrow \quad (155)$$

$$TCC = \frac{l}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A} \cdot \left\{ \frac{A \varepsilon_0}{d} \cdot \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} + \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{d} \cdot \frac{\partial A}{\partial T} + \varepsilon_r \varepsilon_0 A \cdot \frac{\partial l^{-1}}{\partial T} \right\} \Rightarrow$$

$$TCC = \left\{ \frac{1}{\varepsilon_r} \cdot \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} + \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial T} + d \cdot \frac{\partial l^{-1}}{\partial T} \right\} \Rightarrow$$

$$TCC = \left\{ \frac{1}{\varepsilon_r} \cdot \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} + \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial T} - \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial T} \right\} = TCD + \alpha_L. \quad (156)$$

$l$  é a distância entre as placas do capacitor;

$\alpha_L$  é o coeficiente de expansão linear;

$TCD$  é o coeficiente de temperatura da constante dielétrica.

Entretanto, assim como foi escrito para o  $\tau_f$  é possível escrever,

$$TCC = \frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dT} = \frac{1}{C} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{1}{C} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{1}{C_0} \cdot \left( \frac{C - C_0}{T - T_0} \right) \cdot 10^6 \Rightarrow$$

$$TCC = \frac{1}{C_0} \cdot \left( \frac{C - C_0}{T - T_0} \right) \cdot 10^6 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \quad (157)$$

$T_0$  é a temperatura inicial;

$T$  é a temperatura final;

$C_0$  é a capacitância medida na temperatura inicial;

$C$  é a capacitância medida na temperatura final.

Assim, como o  $\tau_f$ , o TCC é medido em partes por milhão por grau Celsius (ppm/ $^\circ\text{C}$ ). O TCC é equivalente ao  $\tau_f$ , ou seja, ambos são utilizados para estudar a estabilidade térmica do material. Desta forma,  $\tau_f$  e TCC, mesmo oriundos de técnicas distintas são estudos importantes indicando a capacidade das amostras para aplicações como antenas ou capacitores, respectivamente. O valor requerido para aplicações em capacitores é um TCC  $\cong 0$  (Vasconcelos, 2020).

#### 5.4 Propriedades dielétricas em Micro-ondas

O método Hakki–Coleman e o analisador de rede Agilent model N5230C foram utilizados para determinar as propriedades dielétricas na faixa de frequência de micro-ondas de todas das amostras. O equipamento é munido de dois cabos coaxiais conectados aos respectivos “*probes*” de transmissão e recepção (Fig. 16). Com os dados obtidos nesta análise é possível encontrar uma solução do campo equação (Courtney, 1970; Hakki; Coleman, 1960), obtida a partir das equações de Maxwell e usando as condições de contorno da DRA e obter os valores de permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ), ( $tg \delta$ ) e o fator de qualidade do material ( $Qxf$ ).

A estabilidade térmica do material foi determinada através do método SFS. Neste método, a DRA é alimentada lateralmente por uma sonda SMA, acoplada a um forno de cerâmica (Figura 15). O  $\tau_f$  mostra evolução da frequência de ressonância com a variação da temperatura, o modo utilizado é o  $HE_{11\delta}$  que é de fácil detecção mesmo para materiais de alta perda dielétrica. Vale destacar que, um  $\tau_f$  próximo de zero é requerido para aplicações em dispositivos eletrônicos como DRA (Kajfez, 1998; Sebastian, 2008).

O estudo das amostras como antena ressoadora dielétrica DRA foi realizado utilizando a técnica de Long, Mcallister e Shen e um analisador de rede Agilent Network Analyzer N5230C as amostras são excitadas sob a configuração de DRA, ou seja, uma sonda coaxial/alimentação é ligada ao plano de terra (feito de cobre) através de um conector SMA de 50  $\Omega$ . A DRA cilíndrica possui altura ( $h$ ), raio ( $a$ ), e um sonda de altura ( $d$ ) (Figura 16). Dessa forma, é possível obter as frequências ressonantes, o fator de qualidade  $Q$  x  $f$  com boa precisão de acordo com as equações, em torno do modo dominante  $HE_{11\delta}$  (Luk; Leung, 2003; Petosa, 2007).

$$f_{(HE_{11\delta})} = \frac{6.324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r + 2}} \left[ 0.27 + 0.36 \left( \frac{a}{2L} \right) + 0.02 \left( \frac{a}{2L} \right)^2 \right]. \quad (158)$$

$$Q_{(HE_{11\delta})} = 0.01007(\epsilon_r^{1.3}) \cdot \frac{a}{h} \left[ 1 + 100e^{-2.05 \left( \frac{a}{2h} - 0.0125 \left( \frac{a}{h} \right)^2 \right)} \right]. \quad (159)$$

Contudo, um fator relevante é que a presença de gaps indicados na Figura 16 influenciam diretamente a largura de banda e a correspondência de impedâncias (Junker et. al., 1994a; Junker et. al., 1994b; Kiang, 2013). Tendo em vista esse cenário, utilizo-se a simulação numérica para validar o processo experimental além de obter parâmetros de campo distantes.

## 5.5 Simulação numérica

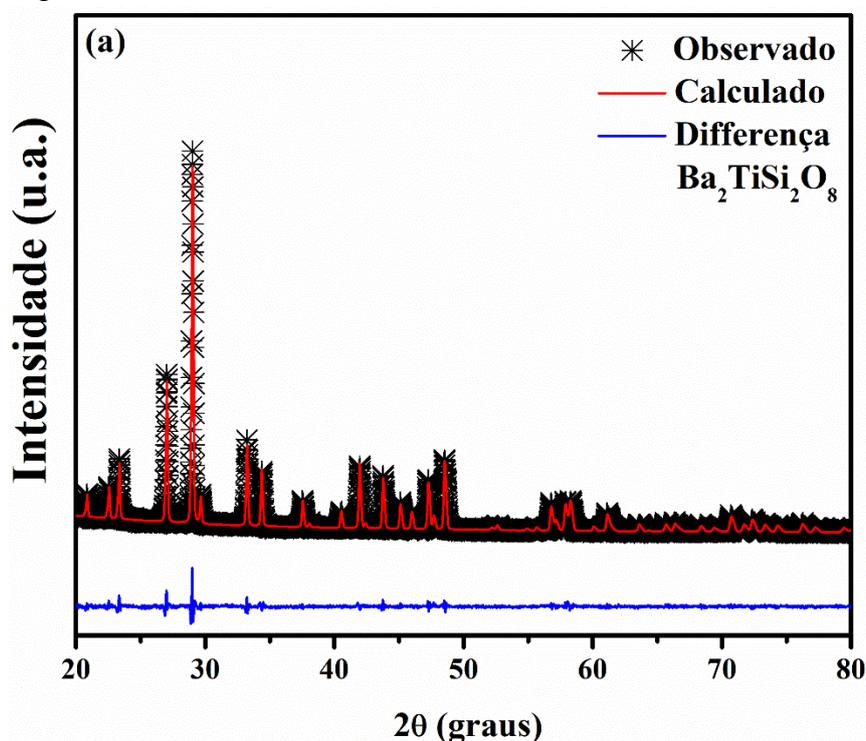
Por fim, com o intuito de obter os parâmetros de campo distantes indispensáveis para a análise e legitimação da amostra cerâmica como DRA foi utilizada a simulação numérica. Através do software Ansoft HFSS® (*High Frequency Structure Simulator*) é possível simular campos eletromagnéticos e componentes de alta frequência que são projetados de acordo com o método de elementos finitos. E a partir desta foram obtidos os parâmetros: diretividade, ganho, eficiência da antena e diagrama de radiação e etc. E foram comparados os resultados experimentais e simulados da perda de retorno ( $S_{11}$ ), impedâncias reais e imaginárias e Carta de Smith.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Difração de raios – X

A Figura 19 mostra o refinamento Rietveld para a amostra  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ . Pode-se observar uma boa concordância com o registro cristalográfico ICSD nº 15715, com estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial P4bm (Wisniewski, 2018). Os padrões observados e calculados estão em concordância, e não apresentam picos referente aos reagentes precursores ou fases espúrias. Os valores estatísticos obtidos através do refinamento de Rietveld para o BTS foram  $\chi^2 = 1,67$ ,  $R_{\text{wp}} = 5,84\%$  e  $R_{\text{Bragg}} = 4,93\%$ .

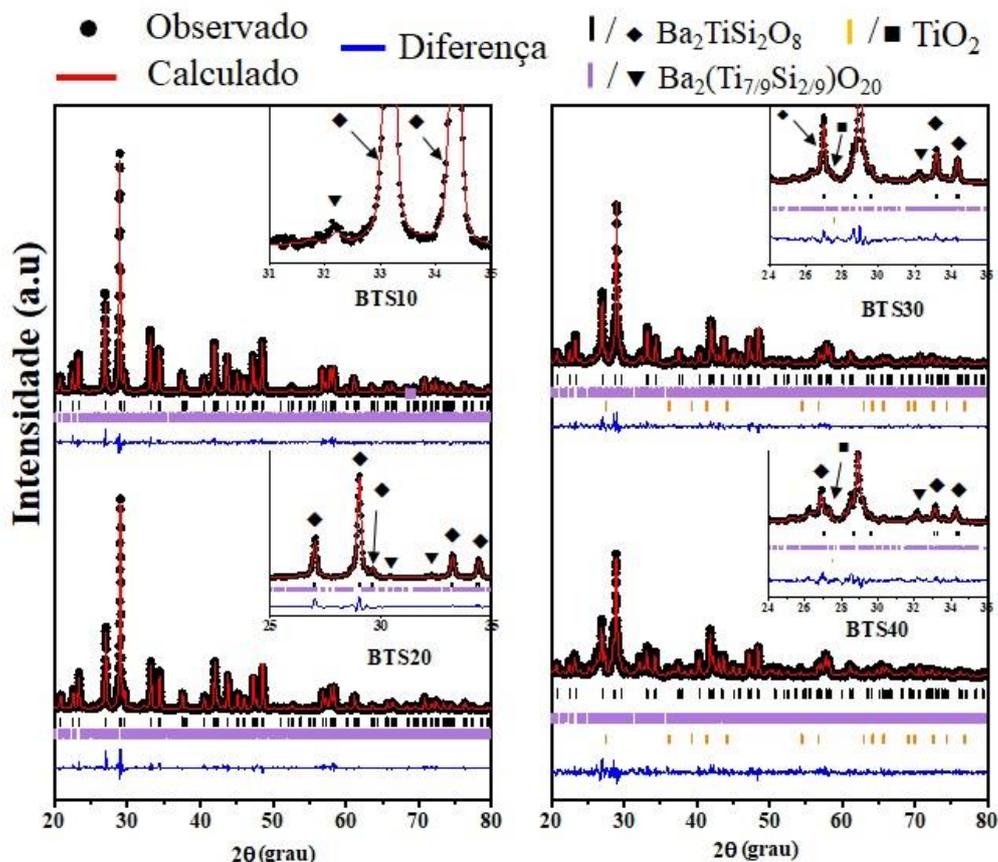
Figura 19 – Refinamento Rietveld da matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ .



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 20 é possível notar uma mudança significativa nos padrões de difração das fases que originaram os compósitos, o que indica a presença de uma nova fase cristalina nestas amostras. Esta fase aumenta em concentração com as adições de  $\text{TiO}_2$ , e foi identificada como  $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{7/9}\text{Si}_{2/9})_9\text{O}_{20}$  (BTSO). Na fase BTSO, os íons  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  compartilham o mesmo sítio cristalográfico. Além disso, observa-se que nos compósitos BTS10 e BTS20 o  $\text{TiO}_2$  adicionado foi completamente consumido para formar a fase BTSO, enquanto que nas composições BTS30 e BTS40 o  $\text{TiO}_2$  permanece em pouca quantidade, como pode ser visto na Tabela 1.

Figura 20 – Refinamento Rietveld para compósitos BTS10, BTS20, BTS30 e BTS40, visualização ampliada inserida do padrão DRX dos compósitos.



Fonte: Próprio autor.

Outro fato que reforça a divisão do sítio cristalográfico por  $Ti^{4+}$  e  $Si^{4+}$  é a não identificação de picos referentes a um  $SiO_2$  ou qualquer outra fase que contenha  $Si^{4+}$  em sua estrutura. A estrutura cristalina do BTSO não possui ICSD e é isoestrutural ao  $Ba_2Ti_9O_{20}$  (ICSD No. 35711, grupo espacial: P-1) (Wu; Wang, 1988). Durante o processo de refinamento dos compósitos foi empregado ICSD do  $Ba_2Ti_9O_{20}$ .

Os picos de difração no difratograma experimental apresentaram boa concordância com todas as posições, entretanto foi necessária uma mudança na estrutura do  $Ba_2Ti_9O_{20}$  para ajustar o pico de intensidade, uma modificação no sítio  $Ti^{4+}$  foi realizada para compartilhamento do íon  $Si^{4+}$ , já que nenhum pico de óxido de titânio ou óxido de silício foi encontrado no difratograma experimental, e BTSO foi a melhor estrutura para os resultados obtidos. A reação de formação do BTSO é apresentada na Eq. (160):



Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros estatísticos e as frações de massa obtidas através do refinamento Rietveld para a amostra pura e compósitos, os refinamentos resultaram em parâmetros aceitáveis ( $R_{WP}$ ,  $\chi^2$ ,  $R_{bragg}$ ).

Tabela 1 - Parâmetros estatísticos e frações de massa obtidas através do refinamento Rietveld para todas as amostras.

| Amostras     | Parâmetros   |          |             | Fração em massa (%) |                                  |         |
|--------------|--------------|----------|-------------|---------------------|----------------------------------|---------|
|              | $R_{WP}$ (%) | $\chi^2$ | $R_{bragg}$ | $Ba_2TiSi_2O_8$     | $Ba_2(Ti_{7/9}Si_{2/9})_9O_{20}$ | $TiO_2$ |
| <b>BTS</b>   | 5,84         | 1,67     | 4,93        | 100                 | -                                | -       |
| <b>BTS10</b> | 11,13        | 1,97     | 6,53        | 79,60               | 20,40                            | -       |
| <b>BTS20</b> | 10,47        | 1,87     | 6,47        | 71,07               | 28,93                            | -       |
| <b>BTS30</b> | 10,96        | 2,06     | 5,79        | 48,67               | 48,27                            | 3,06    |
| <b>BTS40</b> | 16,06        | 1,56     | 9,28        | 31,31               | 62,03                            | 6,66    |

Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores da densidade teórica ( $d_T$ ) foram calculados a partir de

$$d_T = \frac{100}{\frac{\%bulk(x)}{d_{monocristalino}(x)} + \frac{\%bulk(y)}{d_{monocristalino}(y)} + \frac{\%bulk(z)}{d_{monocristalino}(z)}} \quad (161)$$

onde  $d_{monocristalino}(x)$  e  $d_{monocristalino}(y)$  são as densidades teóricas dos monocristais BTS e BTSO, respectivamente;  $\% bulk(x)$  e  $\% bulk(y)$  são o percentual de massa das fases BTS e BTSO, respectivamente. Todos os valores utilizados em  $d_T$  foram obtidos por refinamento de Rietveld ( $d_{BTS} = 4,438 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{BTSO} = 4,450 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{TiO_2} = 4,265 \text{ g/cm}^3$ ). Os valores de densificação/densidade relativa foram calculados através da expressão  $(d_{Exp}/d_T) \times 100 \%$  onde  $d_{Exp}$  é a densidade experimental de amostras medida por Picnometria (ver Tabela II). Vale ressaltar que todas as amostras apresentaram valores de densificação acima de 90%, sendo que a alta densificação é um fator determinante no aprimoramento das propriedades dielétricas (Rose et. al., 2019; Sebastian, 2008).

Tabela 2 – Valores da densidade relativa dos compósitos BTS-TiO<sub>2</sub>.

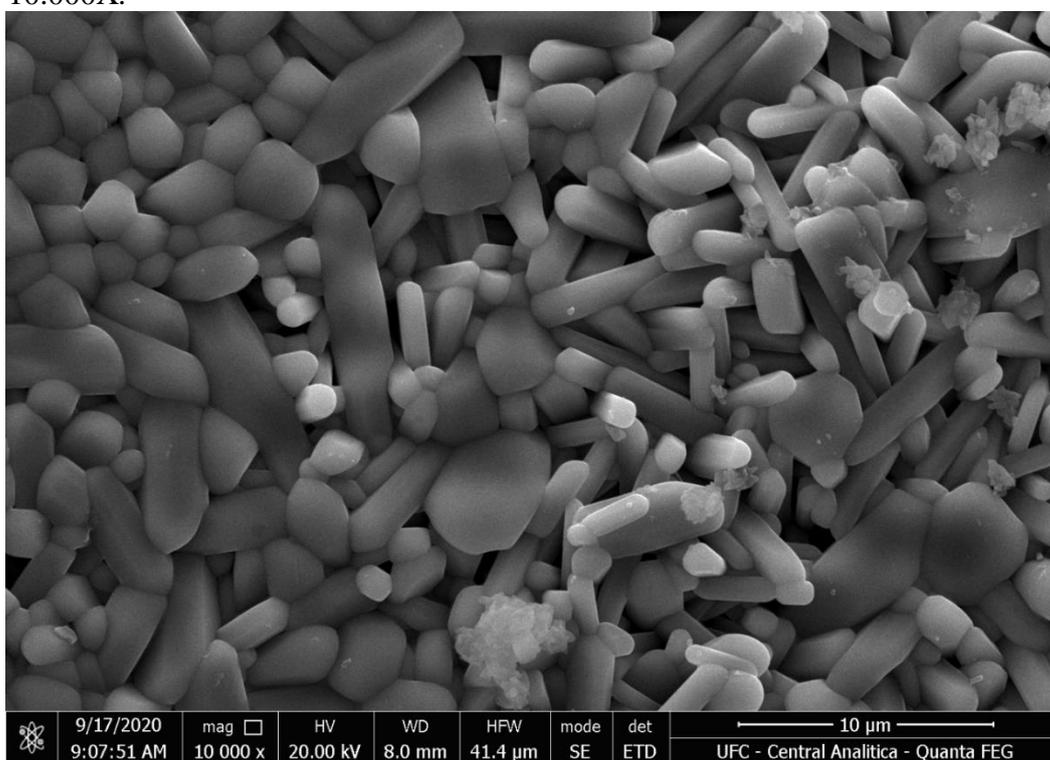
|   | <b>BTS</b> | <b>BTS10</b> | <b>BTS20</b> | <b>BTS30</b> | <b>BTS40</b> |
|---|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b><math>d_{Exp.} \text{ (g/cm}^3\text{)}</math></b>    | 4,12       | 4,16         | 4,03         | 3,96         | 3,87         |
| <b><math>d_{Teórica} \text{ (g/cm}^3\text{)}</math></b> | 4,43       | 4,38         | 4,36         | 4,31         | 4,27         |
| <b><math>d_{Relativa} \text{ (%)}</math></b>            | 92,81      | 94,94        | 92,29        | 91,30        | 90,61        |

Fonte: elaborada pelo autor.

## 6.2 Microscopia de varredura (MEV)

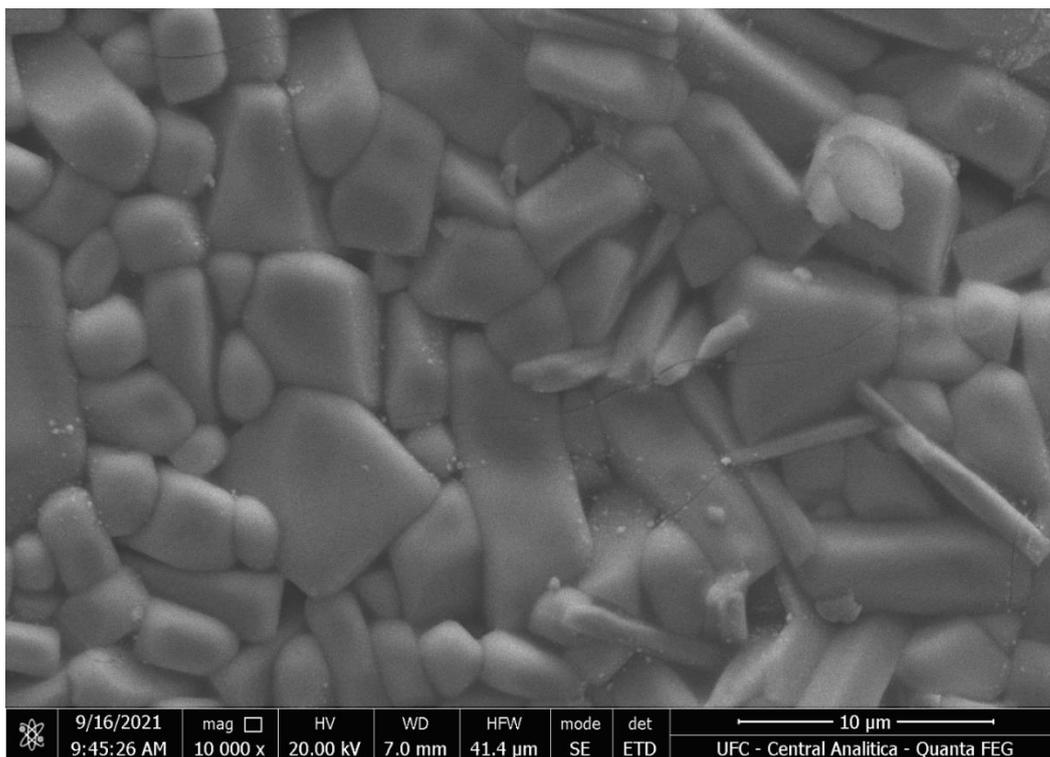
As Figuras 21 – 25 mostram as micrografias dos compósitos BTS-TiO<sub>2</sub> com fator de ampliação igual a 10000x. A morfologia das amostras revela uma microestrutura composta por grãos com contornos bem definidos e tamanhos variados, onde é possível observar uma alteração na morfologia dos compósitos. Este fato pode ser explicado pela mudança nas fases presentes nestas amostras conforme discutido anteriormente na difração de raios – X.

Figura 21 – Micrografia da superfície da amostra BTS com fator de ampliação de 10.000X.



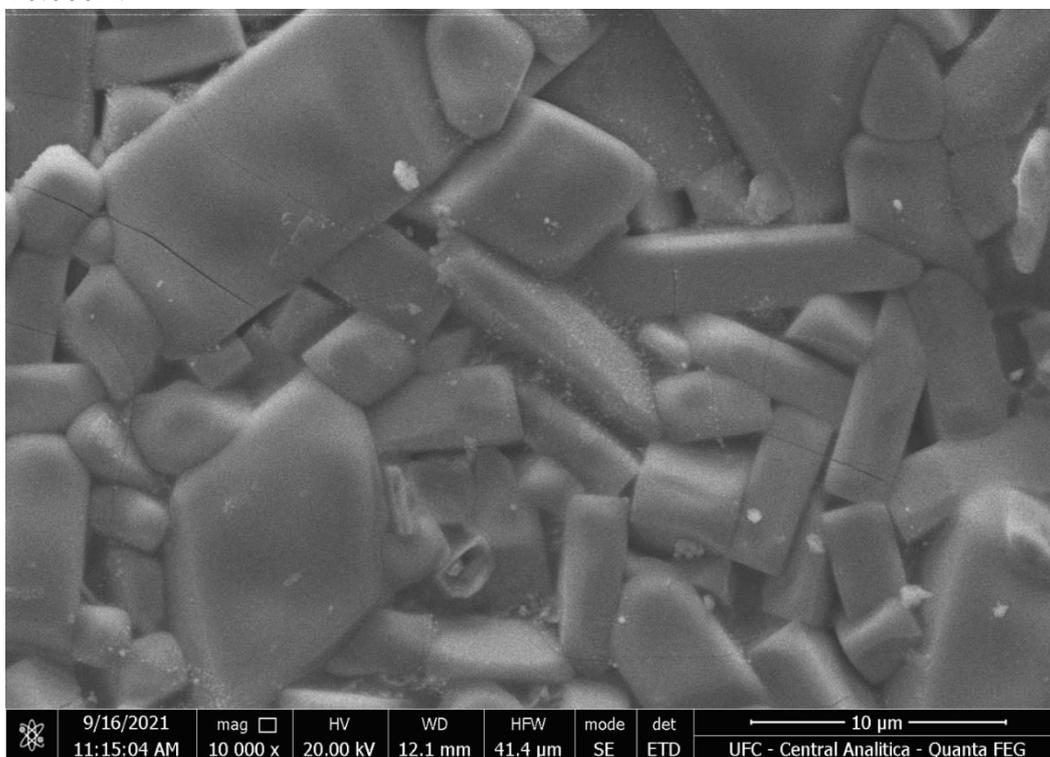
Fonte: próprio autor.

Figura 22 – Micrografia da superfície da amostra BTS10 com fator de ampliação de 10.000X.



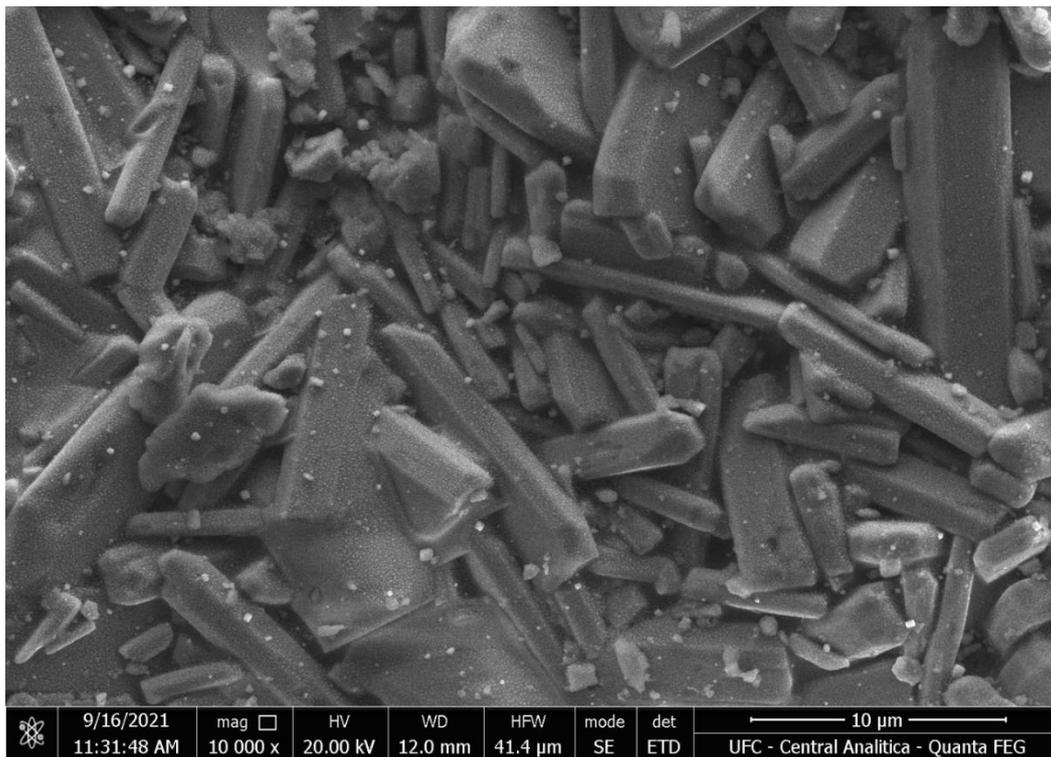
Fonte: próprio autor.

Figura 23 – Micrografia da superfície da amostra BTS20 com fator de ampliação de 10.000X.



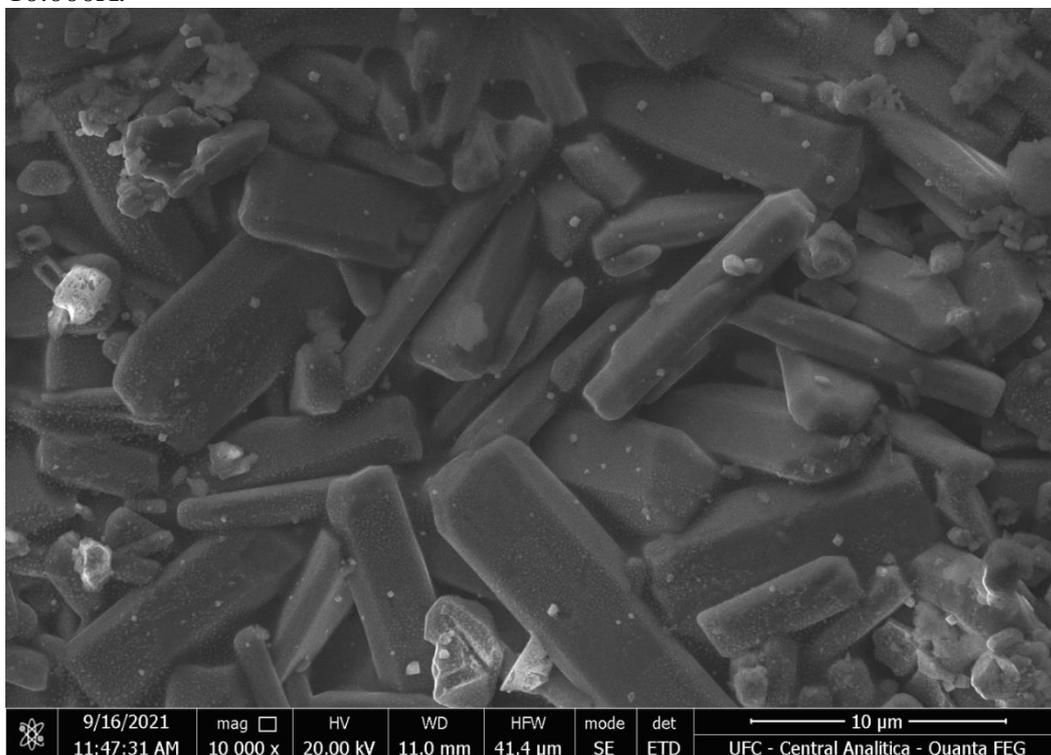
Fonte: próprio autor.

Figura 24 – Micrografia da superfície da amostra BTS30 com fator de ampliação de 10.000X.



Fonte: próprio autor.

Figura 25 – Micrografia da superfície da amostra BTS40 com fator de ampliação de 10.000X.



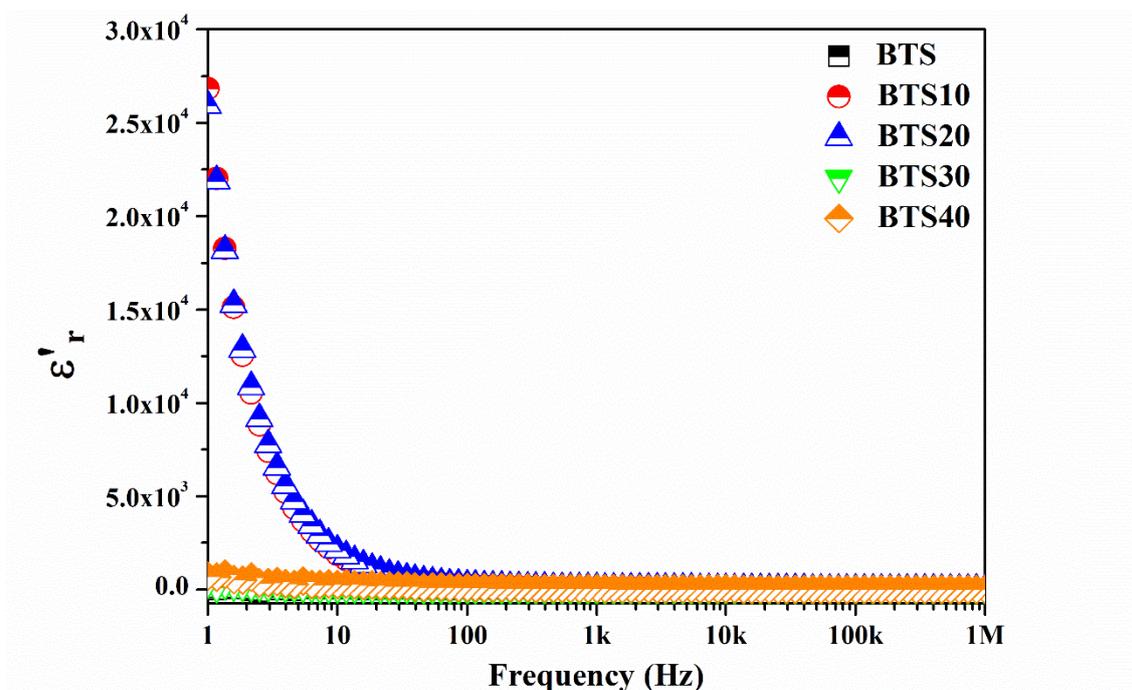
Fonte: próprio autor.

### 6.3 Análise em Radiofrequência

Para analisar as propriedades elétricas e dielétricas da matriz cerâmica BTS e compósitos foi utilizada a Espectroscopia de Impedância a partir do espectro de frequência de 1 Hz – 1 MHz e variando a temperatura de 380° – 460° C. O modelo que apresentou melhor compatibilidade para analisar o comportamento de  $\epsilon'_r$  sob os efeitos do aumento da frequência com a variação da temperatura foi o modelo Havriliak-Negami, ver Eqs. (72 – 74) (Kao, 2004; Lvovich, 2012).

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de  $\epsilon'_r$  de todas as amostras em temperatura ambiente. Já a Tabela 3 mostra os valores de  $\epsilon'_r$  em diferentes frequências. Foi possível observar que as amostras BTS10 e BTS20 apresentam valores bem acima de  $10^3$ , o que sugere que estas amostras possuem permissividades colossais (Lunkenheimer et al., 2002; Idrees et al., 2011; Wang, et al., 2019), o que as torna de grande interesse para a indústria devido à sua capacidade para reduzir as medidas geométricas de componentes capacitivos, aplicações como memórias de acesso aleatório, armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos multifuncionais e sensores (Humera et al., 2020; Y. Wang, et al., 2019; Sun et al., 2019; Zheng et al., 2021; Z. Wang et al., 2022).

Figura 26 – Permissividade dielétrica de  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  e compósitos em temperatura ambiente.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 3** – Valores de  $\varepsilon'_r$  em diferentes frequências para BTS e compósitos.

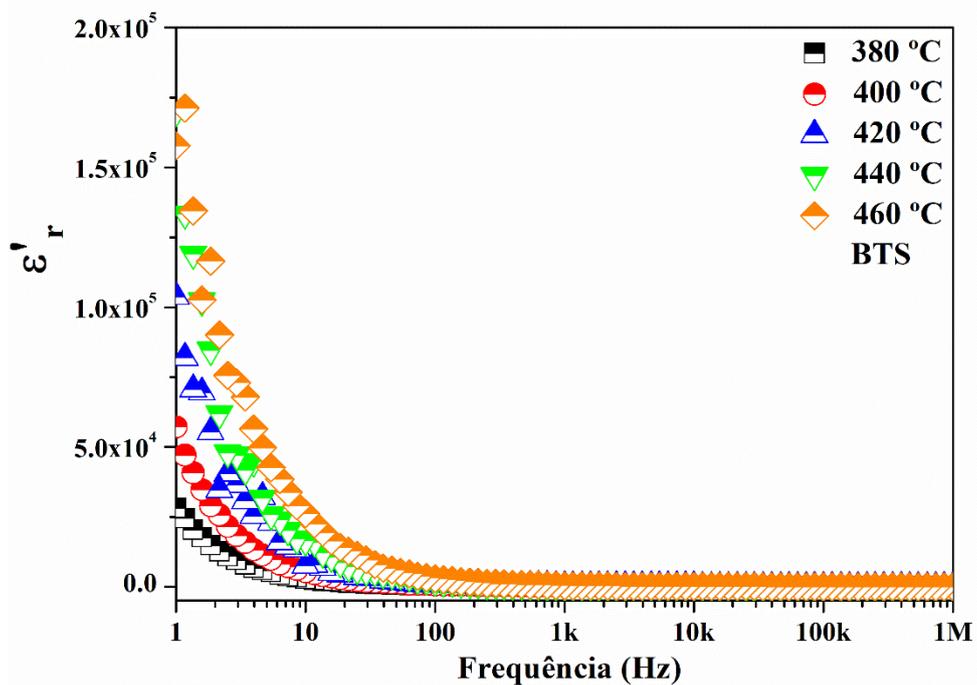
|              | <b>1Hz</b> | <b>10Hz</b> | <b>100 Hz</b> | <b>1KHz</b> | <b>10KHz</b> | <b>100KHz</b> | <b>1MHz</b> |
|--------------|------------|-------------|---------------|-------------|--------------|---------------|-------------|
| <b>BTS</b>   | 93,53      | 27,84       | 26,97         | 66,44       | 18,90        | 17,80         | 17,66       |
| <b>BTS10</b> | 26829,70   | 1893,12     | 215,38        | 21,43       | 47,68        | 26,67         | 18,48       |
| <b>BTS20</b> | 25934,64   | 2129,70     | 250,94        | 80,71       | 56,88        | 31,84         | 21,64       |
| <b>BTS30</b> | 375,58     | 103,07      | 51,81         | 93,89       | 25,23        | 22,59         | 21,70       |
| <b>BTS40</b> | 719,13     | 291,08      | 125,86        | 32,40       | 40,54        | 30,17         | 27,38       |

Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores de  $\varepsilon'_r$  do BTS e dos compósitos com variação de temperatura de 380° – 460°C são mostrados nas Figuras 27 – 31. De acordo com as figuras é possível notar que a variação de temperatura influenciou os valores da constante dielétrica. Assim, observou-se que a amostra pura BTS apresentou valores em torno de  $10^5$ , enquanto que os demais compósitos apresentaram valores acima de  $10^4$  em baixa frequência (em torno de 1 Hz). Porém, a partir de 10 Hz os valores diminuem gradativamente pelo processo de relaxação e tornam-se quase constantes em frequências mais altas (Acharya; Choudhary, 2016; Mahato et al., 2011; Purohit et al., 2018; Sahoo et al., 2013). Devido a existência do processo de relaxamento no material espera-se uma diminuição de  $\varepsilon'_r$  com o aumento da frequência de campo, esse efeito ocorre em quase todos os dielétricos. Normalmente, observa-se que a polarização total do material diminui com o aumento da frequência, e desta forma os dipolos não conseguem seguir o campo aplicado e consequentemente a permissividade segue a polarização do sistema (Acharya; Choudhary, 2015a; Acharya; Choudhary, 2015b; Acharya; Choudhary, 2015c; Kao, 2004; Barsoukov; Macdonald, 2018; Mahato et al., 2011; Sahoo et al., 2013).

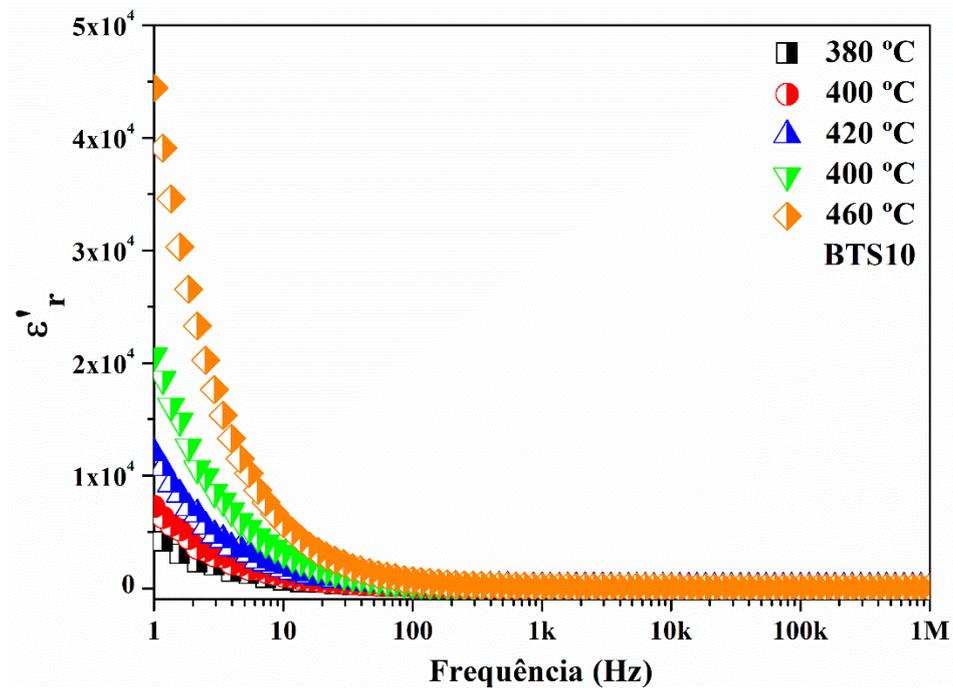
Esse processo pode ser explicado através do mecanismo de Maxwell-Wagner, este modelo teórico afirma que estrutura elétrica do material é composta por camadas, grãos condutores e contornos de grãos isolantes (Acharya; Choudhary, 2015b; ACHARYA; Choudhary, 2016; Barsoukov; Macdonald, 2018; Mahato et al. 2011; Purohit et al., 2018; Sahoo et al., 2013). Desta forma, os portadores de carga são mais presentes nos contornos de grão em baixas frequências, de alta resistência, necessitando de uma grande quantidade de energia para se locomover. Entretanto, à medida que a frequência cresce os portadores de carga são mais presentes nos grãos, de baixa resistência, movimentando-se com uma maior facilidade exigindo menor quantidade de energia em seu processo de deslocamento (Acharya; Choudhary, 2015b; Acharya; Choudhary, 2016; Purohit et al., 2018).

Figura 27 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS.



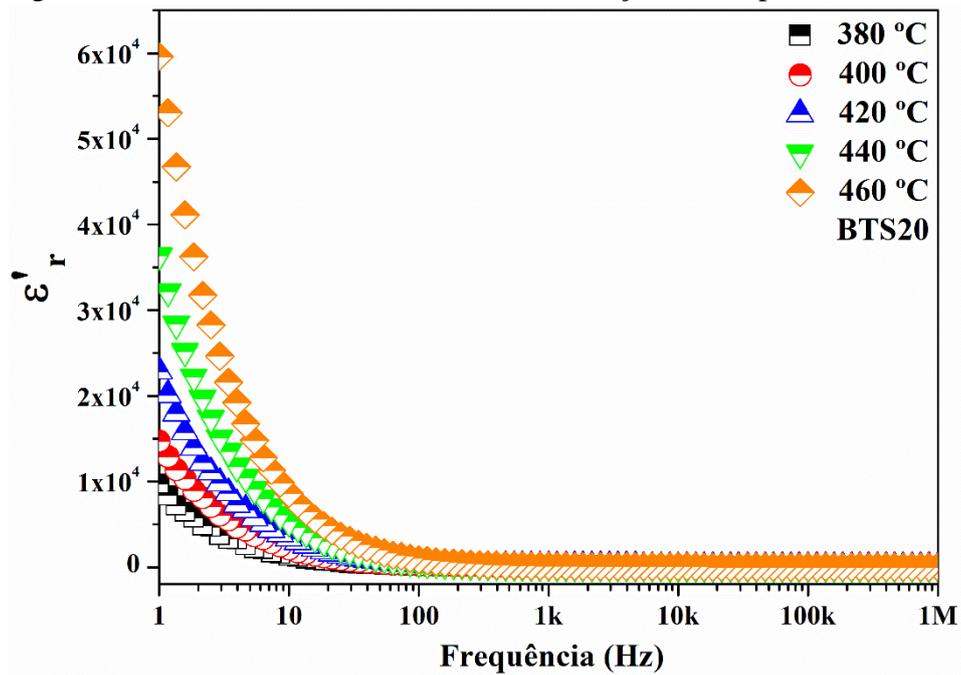
Fonte: próprio autor.

Figura 28 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS10.



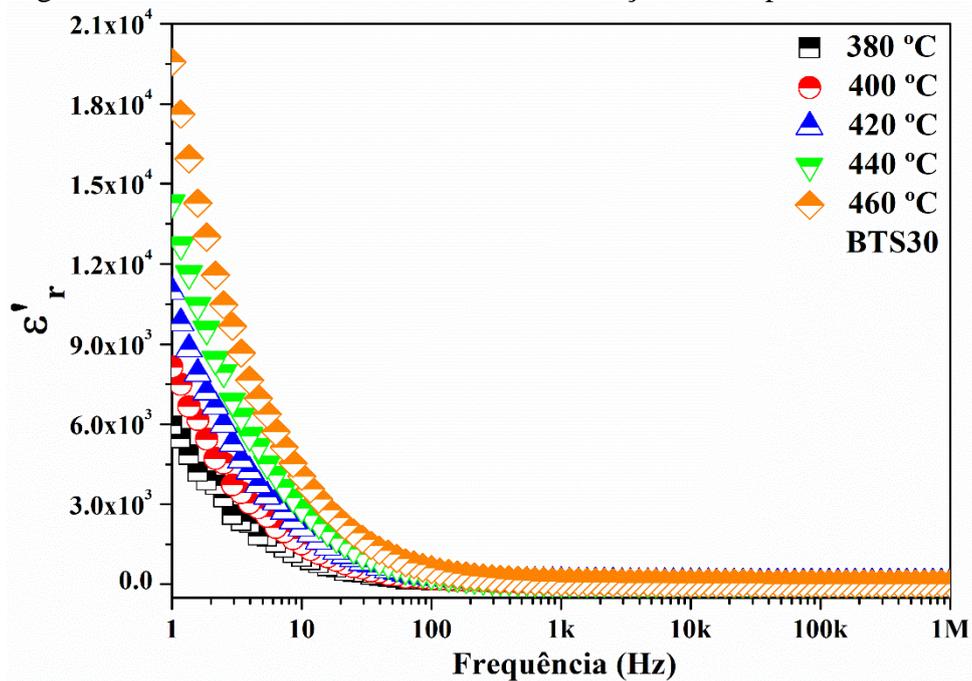
Fonte: próprio autor.

Figura 29 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS20.



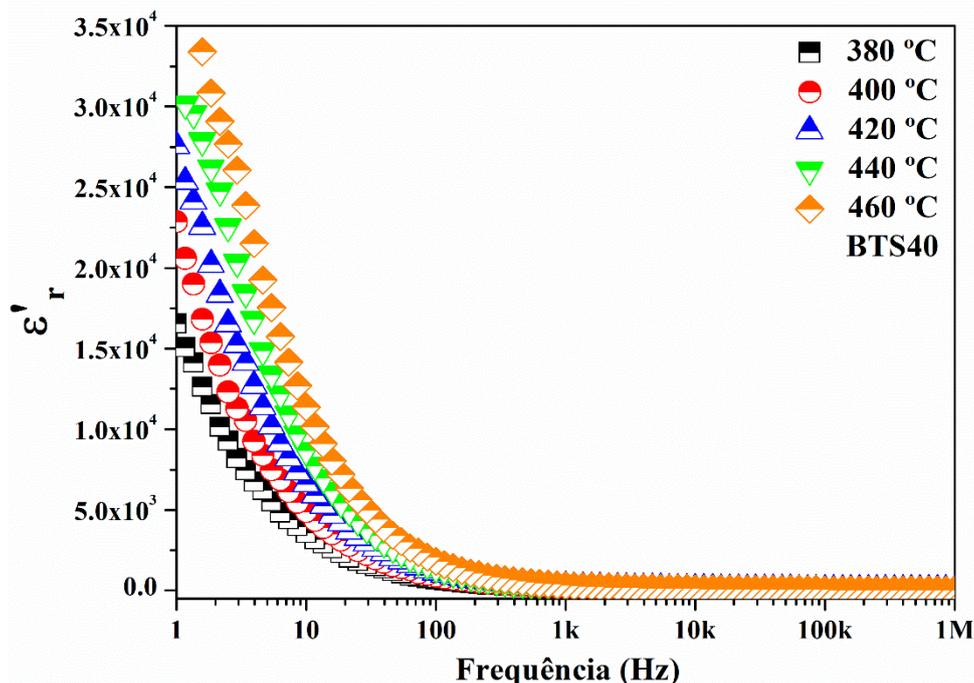
Fonte: próprio autor.

Figura 30 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS30.



Fonte: próprio autor.

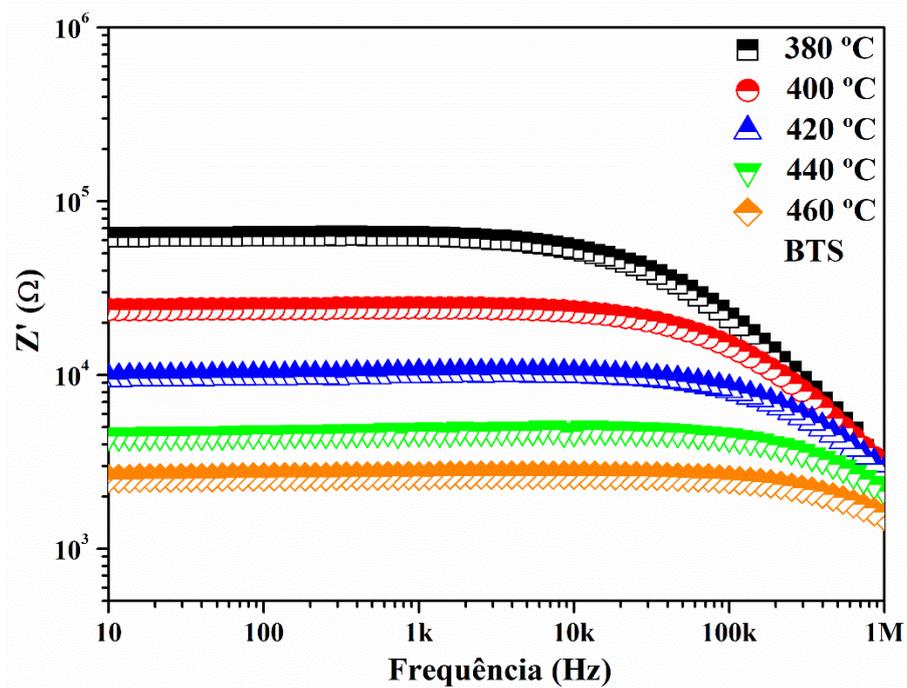
Figura 31 – Permissividade dielétrica com variação de temperatura BTS40.



Fonte: próprio autor.

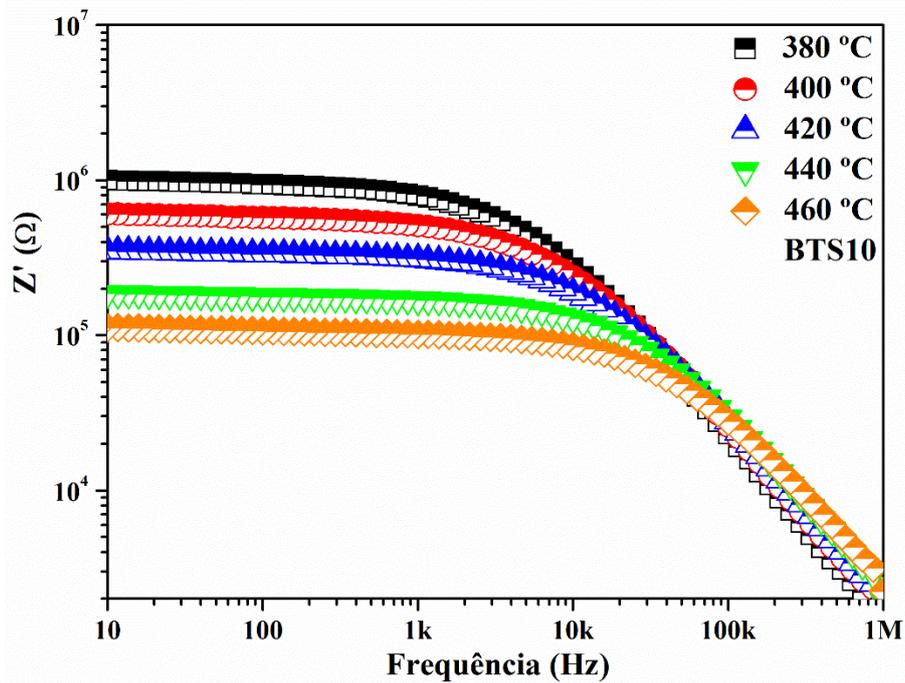
Os espectros de impedância real ( $Z'$ ) com variação de temperatura são mostrados nas Figuras 32 – 36. A amostra BTS apresentou valores de  $Z'$  quase constantes na faixa de 10 Hz - 100 KHz passando por um processo de relaxação a partir de 100 KHz, enquanto os compósitos mantiveram valores constantes na faixa de 10 Hz - 10 KHz, e na região alta frequência e as curvas praticamente se fundem. O decréscimo de  $Z'$  com o aumento da temperatura e frequência indica aumento de condutividade AC (Acharya; Choudhary, 2015b; Kumar et al., 2005; Mahato et al. 2011; Sahoo et al., 2013). Como mencionado anteriormente, este fato ocorre porque os portadores de carga possuem maior atividade nos contornos de grão que apresentam alta resistência quando o sistema está em baixa frequência mantendo  $Z'$  alto. Porém, à medida que a frequência aumenta, os portadores passam a ter uma maior atividade no interior dos grãos devido à sua menor resistência e  $Z'$  diminui (Abreu et al., 2023a).

Figura 32 – Espectro  $Z'$  com variação de temperatura BTS.

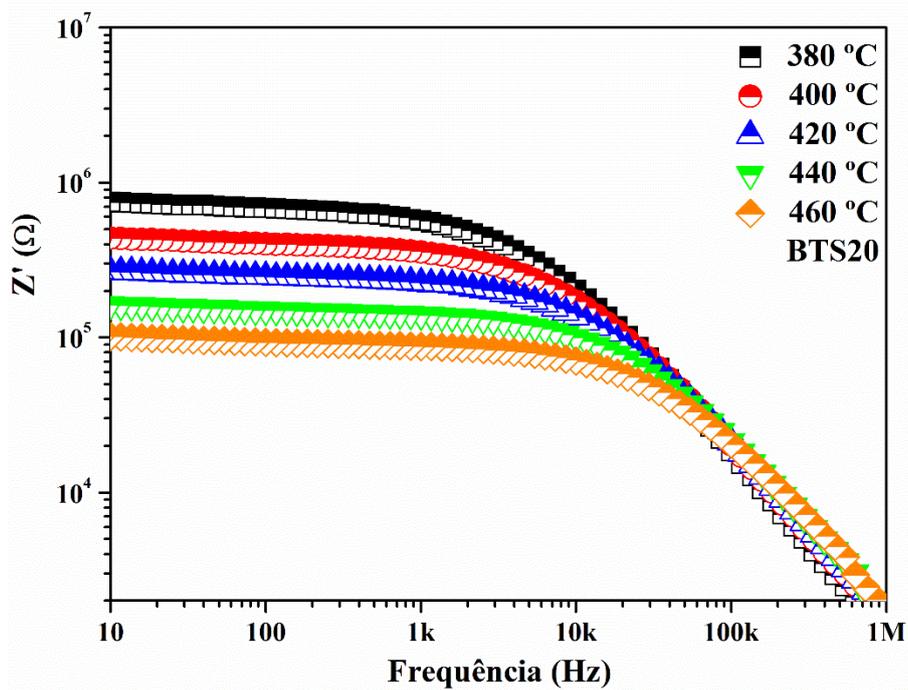


Fonte: próprio autor.

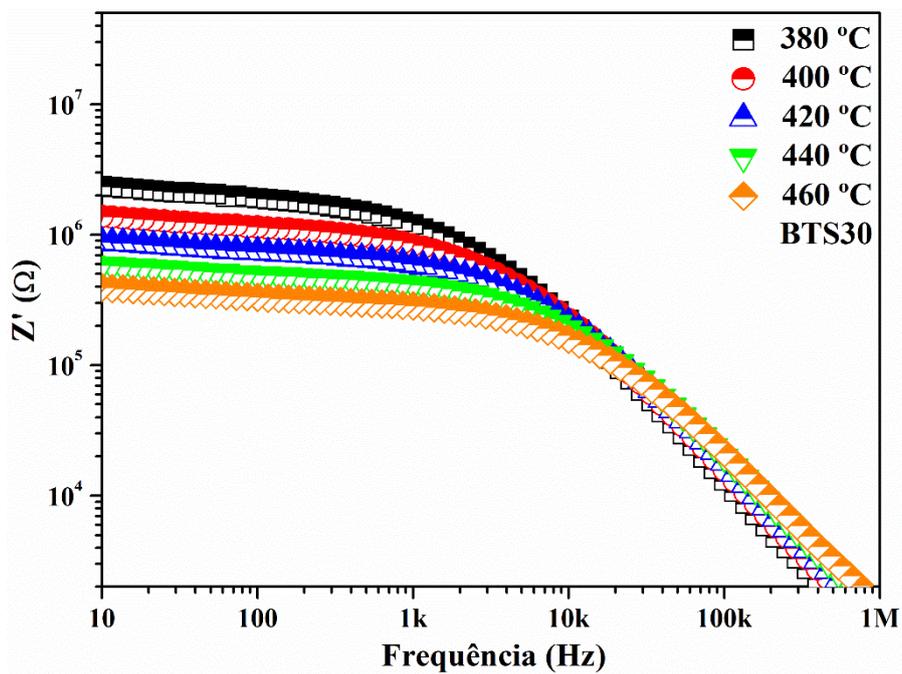
Figura 33 – Espectro  $Z'$  com variação de temperatura BTS10.



Fonte: próprio autor.

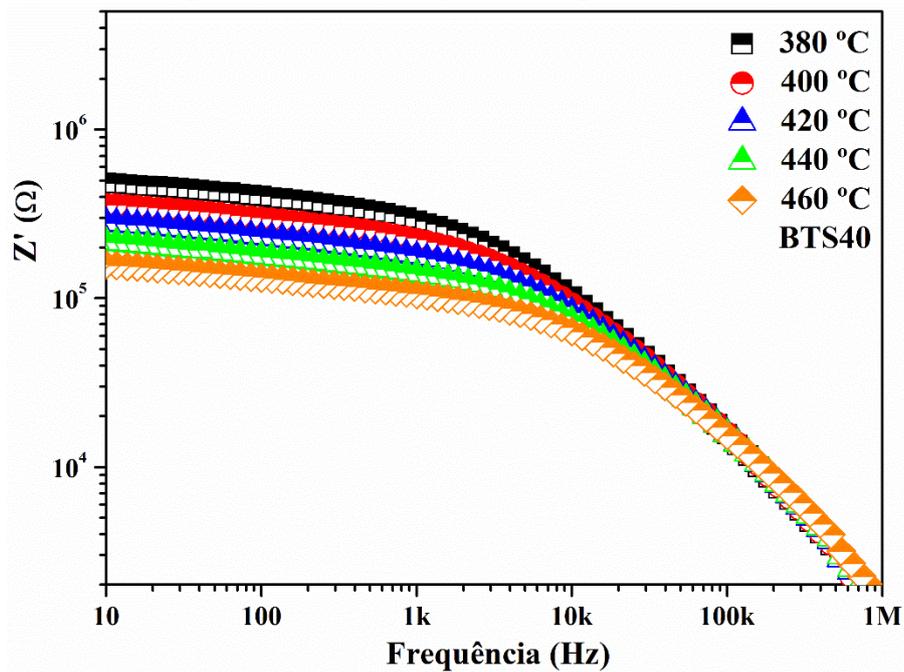
Figura 34 – Espectro  $Z'$  com variação de temperatura BTS20.

Fonte: próprio autor.

Figura 35 – Espectro  $Z'$  com variação de temperatura BTS30.

Fonte: próprio autor.

Figura 36 – Espectro  $Z'$  com variação de temperatura BTS40.

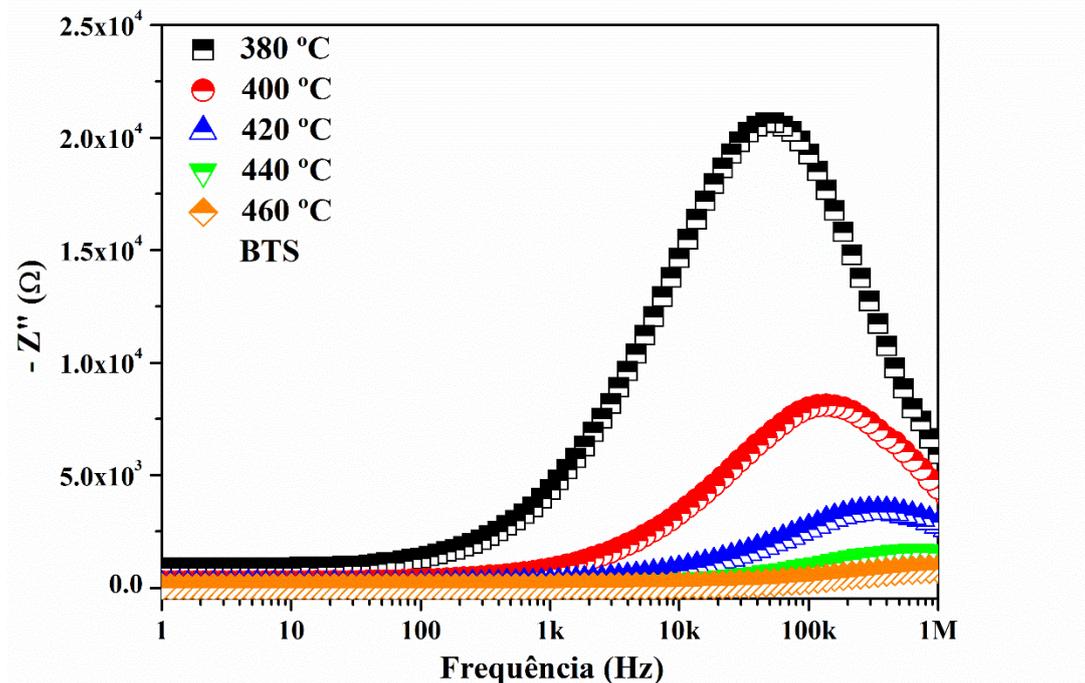


Fonte: próprio autor.

Nas Figuras 37 – 41 são apresentados os espectros de impedâncias imaginárias  $Z''$  em diferentes temperaturas. Através desta é possível perceber que os valores de  $Z''$  crescem em torno de 10Hz – 1KHz para o BTS, enquanto que os demais compósitos apresentam esse crescimento na faixa de 10Hz – 100Hz, sendo observado um pico de impedância bem pronunciado, que se desloca para altas frequências e diminui com o aumento da frequência e temperatura. Vale notar que, o aumento da temperatura provoca o alargamento dos picos indicando que este fenômeno é ativado termicamente (Acharya; Choudhary, 2015b; Behera et al., 2007; Rajulu et al., 2012; Rout et. al., 2014; Sahoo et al., 2013; Surtar et al., 2014).

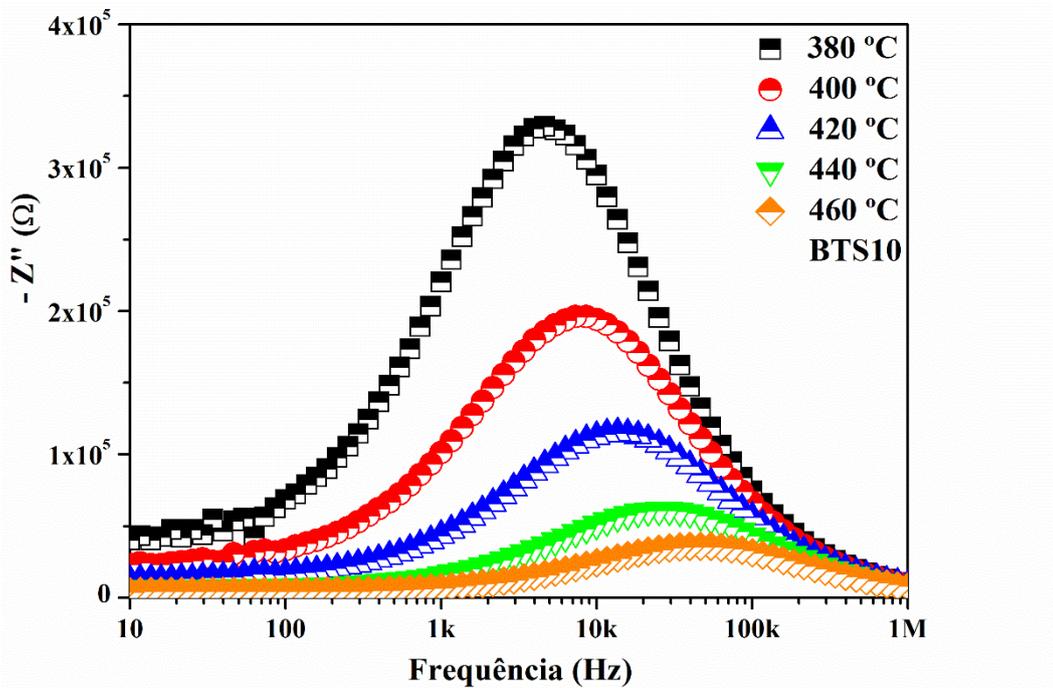
A assimetria dos picos e seu alargamento indica a natureza não-Debye das amostras, este fato concorda com a Eq. (72) (Acharya; Choudhary, 2015a; Kushava et al., 2020; Rajulu et al., 2012).

Figura 37 – Espectros de impedâncias imaginárias  $Z''$  com diferentes temperaturas BTS.



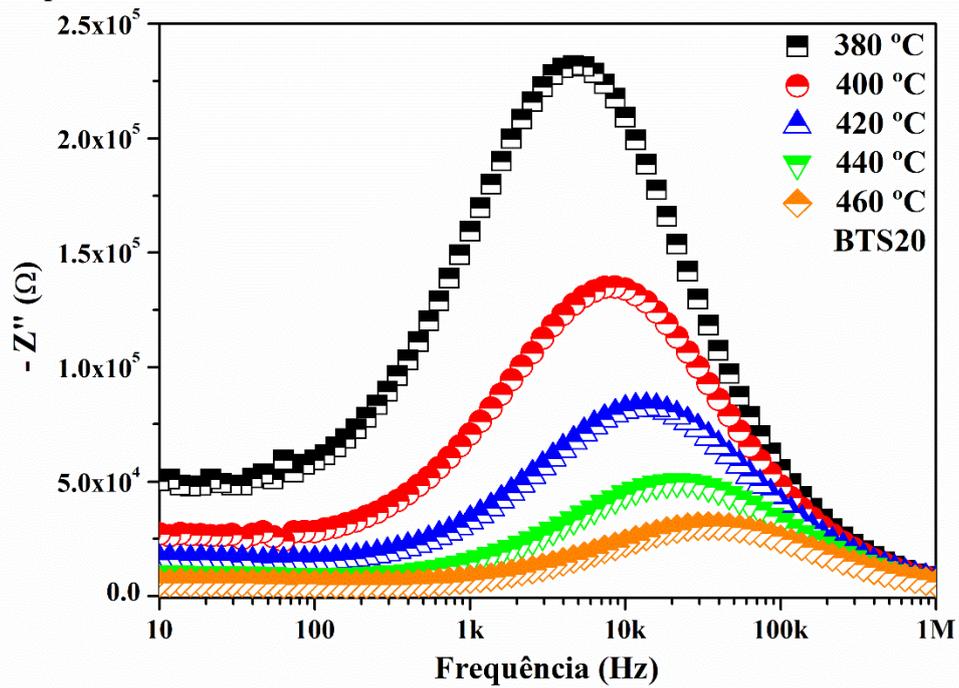
Fonte: próprio autor.

Figura 38 – Espectros de impedâncias imaginárias  $Z''$  com diferentes temperaturas BTS10.



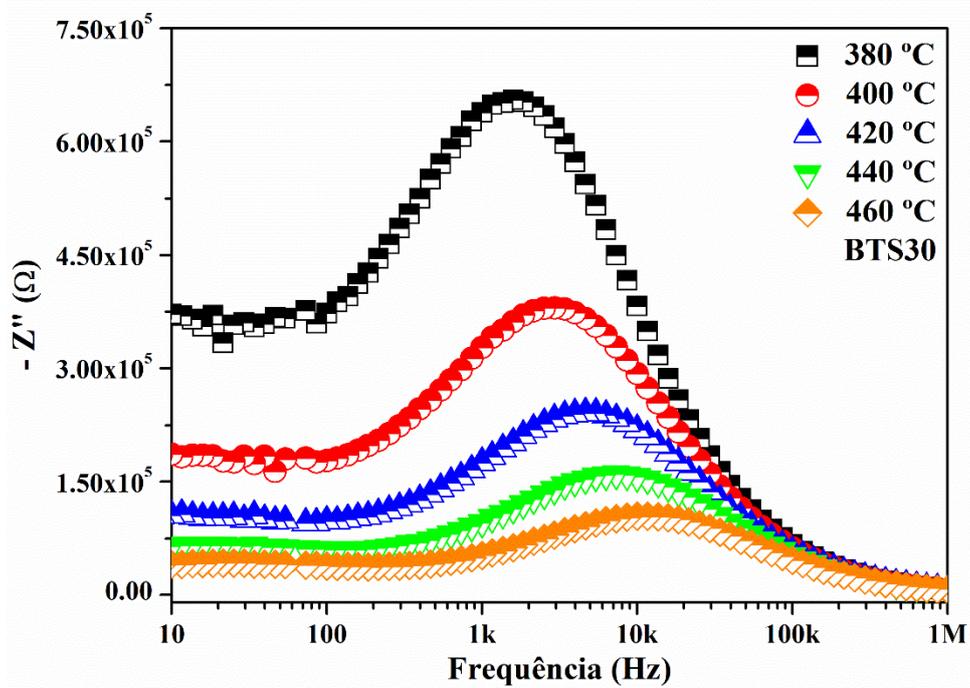
Fonte: próprio autor.

Figura 39 – Espectros de impedâncias imaginárias  $Z''$  com diferentes temperaturas BTS20.



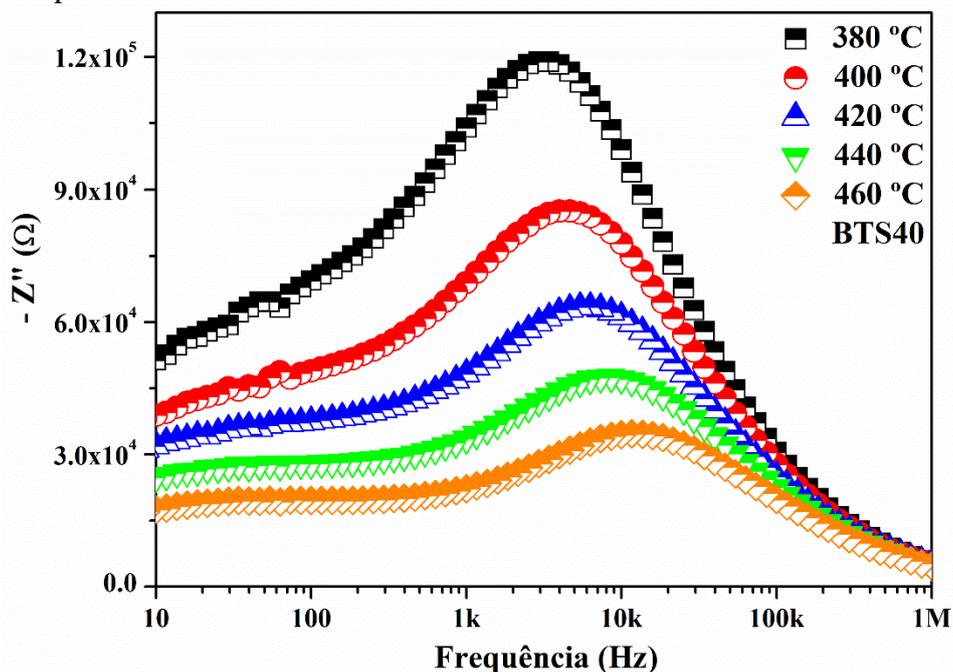
Fonte: próprio autor.

Figura 40 – Espectros de impedâncias imaginárias  $Z''$  com diferentes temperaturas BTS30.



Fonte: próprio autor.

Figura 41 – Espectros de impedâncias imaginárias  $Z''$  com diferentes temperaturas BTS40.



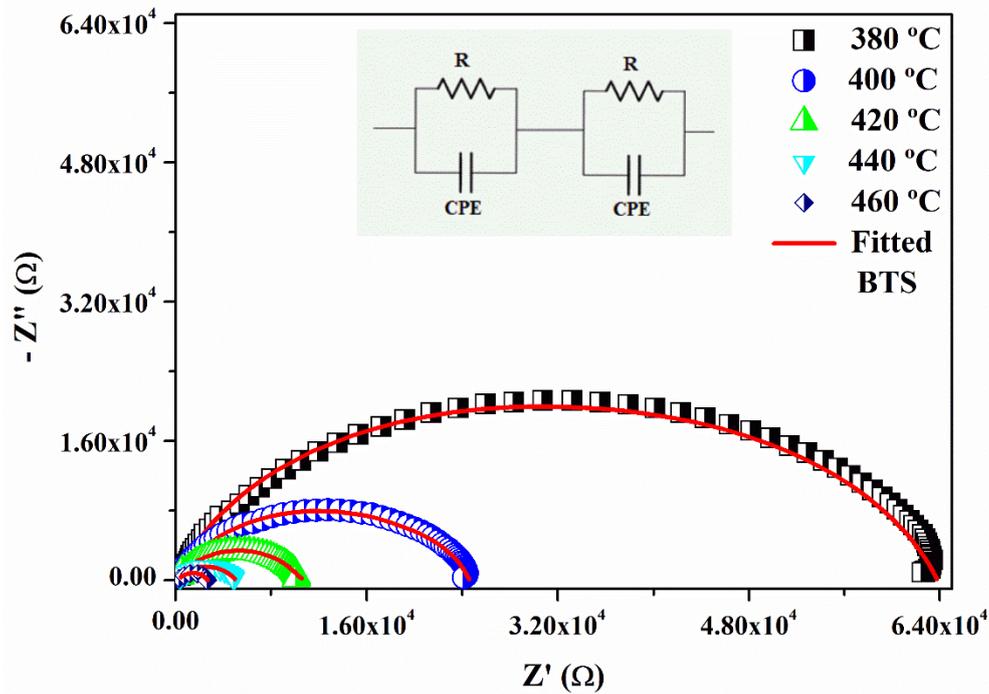
Fonte: próprio autor.

#### 6.4 Diagramas de Nyquist

O diagrama de Nyquist foi utilizado para estudar os efeitos de grãos, contornos de grãos e efeitos de eletrodos. A modelagem utilizada para constituir os circuitos equivalentes em cada amostra é composta pelos elementos: R (resistor) e CPE (elemento de fase constante). A utilização do CPE em circuito se deve a sua versatilidade, pois este componente pode ser utilizado de diferentes maneiras assumindo funções de indutor, resistor ou capacitor dependendo dos valores de  $n$  ( $n = -1, 0, 1$ ), respectivamente (Yuan, 2010). Todas as curvas foram construídas usando um circuito equivalente composto por duas associações R-CPE paralelas (ver Fig. 42) que estão relacionadas aos efeitos de grão e contorno de grão.

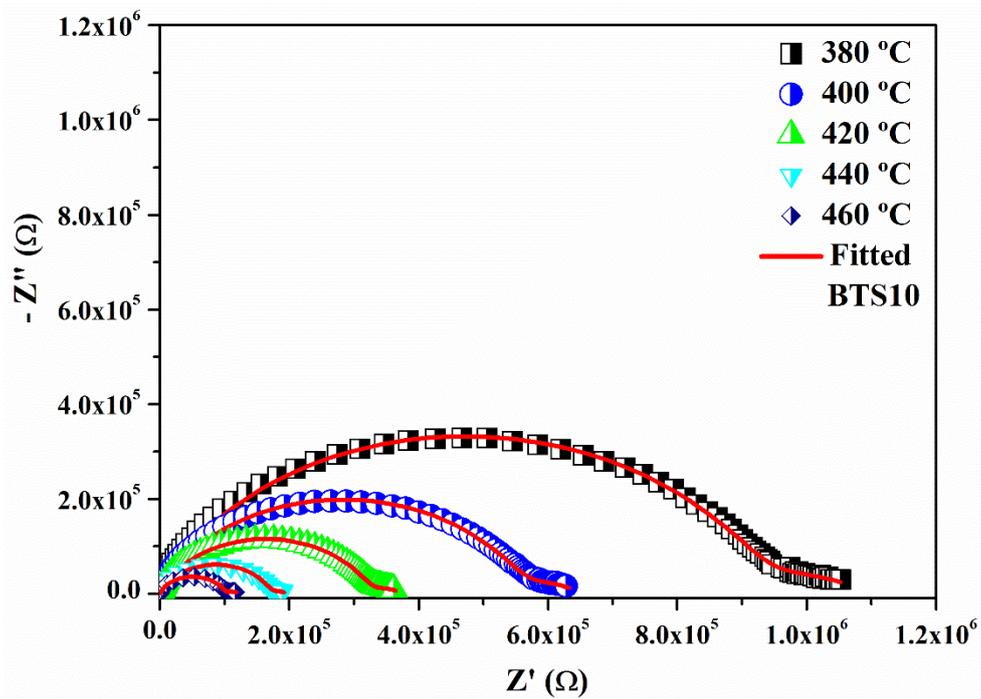
A impedância equivalente será a soma das impedâncias calculadas conforme Equação (92) (Yuan, 2010). De acordo com as Figuras 42 – 46 é possível observar que o aumento da temperatura provoca a atenuação das curvas  $-Z''$  ( $\Omega$ ) x  $Z'$  ( $\Omega$ ). Além disso, as amostras não apresentam arcos de semicírculo concêntricos, este fato aponta para a existência de processos de relaxação do tipo não-Debye, corroborando o modelo proposto pela Eq. (72) (Acharya; Choudhary, 2015c; Lvovich, 2012; Barsoukov; Macdonald, 2018). A Tabela 3 apresenta os dados obtidos nos ajustes.

Figura 42 – Espectro  $Z''$  x  $Z'$  em função da temperatura BTS.

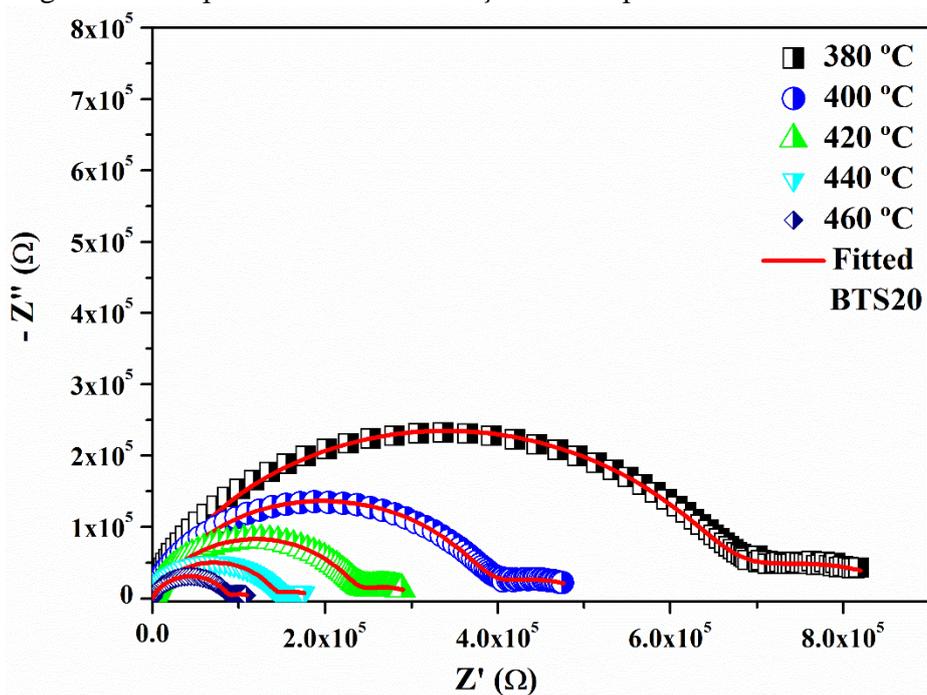


Fonte: próprio autor.

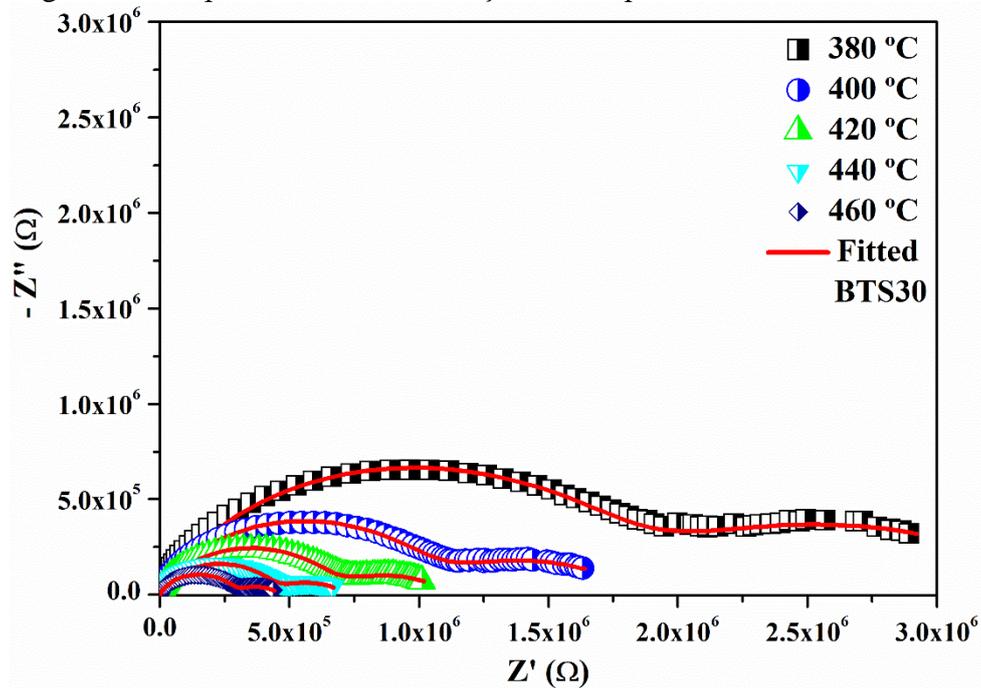
Figura 43 – Espectro  $Z''$  x  $Z'$  em função da temperatura BTS10.



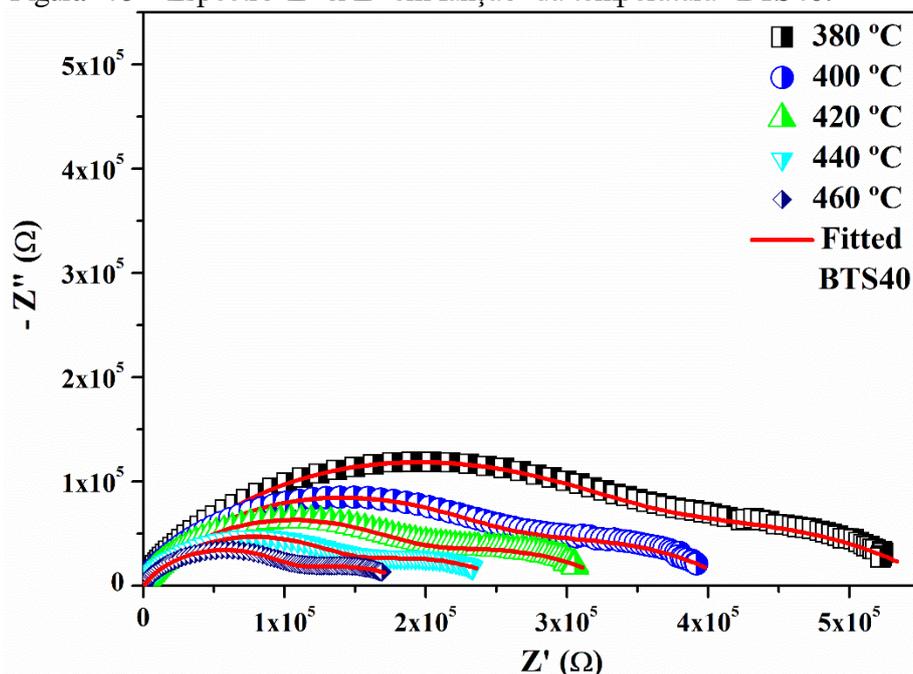
Fonte: próprio autor.

Figura 44 – Espectro  $Z''$  x  $Z'$  em função da temperatura BTS20.

Fonte: próprio autor.

Figura 45 – Espectro  $Z''$  x  $Z'$  em função da temperatura BTS30.

Fonte: próprio autor.

Figura 46 – Espectro  $Z''$  x  $Z'$  em função da temperatura BTS40.

Fonte: próprio autor.

**Tabela 4** – Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente de 380°C a 460°C para todas as amostras.

| BTS         |                |                       |       |                   |                      |          |
|-------------|----------------|-----------------------|-------|-------------------|----------------------|----------|
| Temperatura | Grão           |                       |       | Contorno de Grão  |                      |          |
|             | $R_g (\Omega)$ | $P_g (F)$             | $n_g$ | $R_{gb} (\Omega)$ | $P_{gb} (F)$         | $n_{gb}$ |
| 380 °C      | 31159          | $5,45 \cdot 10^{-10}$ | 0,81  | 32634             | $3,03 \cdot 10^{-9}$ | 0,78     |
| 400 °C      | 2402,2         | $5,29 \cdot 10^{-9}$  | 0,93  | 22210             | $1,16 \cdot 10^{-9}$ | 0,76     |
| 420 °C      | 9000           | $1,77 \cdot 10^{-9}$  | 0,75  | 1393,9            | $1,71 \cdot 10^{-7}$ | 0,54     |
| 440 °C      | 4090,2         | $2,15 \cdot 10^{-9}$  | 0,76  | 1047,9            | $1,72 \cdot 10^{-6}$ | 0,41     |
| 460 °C      | 2000           | $1,74 \cdot 10^{-9}$  | 0,80  | 688,62            | $3,38 \cdot 10^{-7}$ | 0,47     |

| BTS10       |                   |                       |       |                   |                      |          |
|-------------|-------------------|-----------------------|-------|-------------------|----------------------|----------|
| Temperatura | Grão              |                       |       | Contorno de Grão  |                      |          |
|             | $R_g (\Omega)$    | $P_g (F)$             | $n_g$ | $R_{gb} (\Omega)$ | $P_{gb} (F)$         | $n_{gb}$ |
| 380 °C      | $9,18 \cdot 10^5$ | $3,39 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | $1,70 \cdot 10^5$ | $7,97 \cdot 10^{-7}$ | 0,46     |
| 400 °C      | $5,50 \cdot 10^5$ | $3,83 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | $1,00 \cdot 10^5$ | $1,12 \cdot 10^{-6}$ | 0,45     |
| 420 °C      | $3,12 \cdot 10^5$ | $4,15 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | 55731             | $2,41 \cdot 10^{-6}$ | 0,42     |
| 440 °C      | $1,69 \cdot 10^5$ | $4,50 \cdot 10^{-10}$ | 0,79  | 27299             | $4,01 \cdot 10^{-6}$ | 0,42     |
| 460 °C      | 99916             | $5,24 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | 23876             | $7,65 \cdot 10^{-6}$ | 0,38     |

| <b>BTS20</b>       |                   |                       |       |                         |                      |          |
|--------------------|-------------------|-----------------------|-------|-------------------------|----------------------|----------|
| <b>Temperatura</b> | <b>Grão</b>       |                       |       | <b>Contorno de Grão</b> |                      |          |
|                    | $R_g (\Omega)$    | $P_g (F)$             | $n_g$ | $R_{gb} (\Omega)$       | $P_{gb} (F)$         | $n_{gb}$ |
| 380 °C             | $6,53 \cdot 10^5$ | $5,19 \cdot 10^{-10}$ | 0,77  | $2,36 \cdot 10^5$       | $8,55 \cdot 10^{-7}$ | 0,45     |
| 400 °C             | $3,81 \cdot 10^5$ | $5,81 \cdot 10^{-10}$ | 0,77  | $1,32 \cdot 10^5$       | $1,44 \cdot 10^{-6}$ | 0,45     |
| 420 °C             | $2,32 \cdot 10^5$ | $6,42 \cdot 10^{-10}$ | 0,77  | 78702                   | $2,30 \cdot 10^{-6}$ | 0,45     |
| 440 °C             | $1,40 \cdot 10^5$ | $7,18 \cdot 10^{-10}$ | 0,77  | 47706                   | $3,66 \cdot 10^{-6}$ | 0,44     |
| 460 °C             | 86664             | $8,04 \cdot 10^{-10}$ | 0,77  | 30690                   | $5,79 \cdot 10^{-6}$ | 0,43     |

| <b>BTS30</b>       |                   |                       |       |                         |                      |          |
|--------------------|-------------------|-----------------------|-------|-------------------------|----------------------|----------|
| <b>Temperatura</b> | <b>Grão</b>       |                       |       | <b>Contorno de Grão</b> |                      |          |
|                    | $R_g (\Omega)$    | $P_g (F)$             | $n_g$ | $R_{gb} (\Omega)$       | $P_{gb} (F)$         | $n_{gb}$ |
| 380 °C             | $1,73 \cdot 10^6$ | $4,32 \cdot 10^{-10}$ | 0,77  | $1,73 \cdot 10^6$       | $1,23 \cdot 10^{-7}$ | 0,48     |
| 400 °C             | $1,00 \cdot 10^6$ | $4,23 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | $8,61 \cdot 10^5$       | $1,89 \cdot 10^{-7}$ | 0,47     |
| 420 °C             | $6,49 \cdot 10^5$ | $4,62 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | $4,75 \cdot 10^5$       | $2,83 \cdot 10^{-7}$ | 0,48     |
| 440 °C             | $4,30 \cdot 10^5$ | $4,80 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | $2,94 \cdot 10^5$       | $3,77 \cdot 10^{-7}$ | 0,49     |
| 460 °C             | $2,82 \cdot 10^5$ | $5,18 \cdot 10^{-10}$ | 0,78  | $1,89 \cdot 10^5$       | $5,04 \cdot 10^{-7}$ | 0,49     |

| <b>BTS40</b>       |                   |                      |       |                         |                      |          |
|--------------------|-------------------|----------------------|-------|-------------------------|----------------------|----------|
| <b>Temperatura</b> | <b>Grão</b>       |                      |       | <b>Contorno de Grão</b> |                      |          |
|                    | $R_g (\Omega)$    | $P_g (F)$            | $n_g$ | $R_{gb} (\Omega)$       | $P_{gb} (F)$         | $n_{gb}$ |
| 380 °C             | $3,19 \cdot 10^5$ | $2,10 \cdot 10^{-9}$ | 0,72  | $2,44 \cdot 10^5$       | $2,98 \cdot 10^{-7}$ | 0,47     |
| 400 °C             | $2,30 \cdot 10^5$ | $2,32 \cdot 10^{-9}$ | 0,72  | $1,91 \cdot 10^5$       | $3,90 \cdot 10^{-7}$ | 0,46     |
| 420 °C             | $1,74 \cdot 10^5$ | $2,62 \cdot 10^{-9}$ | 0,71  | $1,62 \cdot 10^5$       | $5,10 \cdot 10^{-7}$ | 0,46     |
| 440 °C             | $1,31 \cdot 10^5$ | $2,85 \cdot 10^{-9}$ | 0,71  | $1,31 \cdot 10^5$       | $7,20 \cdot 10^{-7}$ | 0,44     |
| 460 °C             | $9,73 \cdot 10^4$ | $2,92 \cdot 10^{-9}$ | 0,71  | $9,54 \cdot 10^4$       | $9,88 \cdot 10^{-7}$ | 0,44     |

Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com a Tabela 3, foi possível observar que o valor de  $n_g$  nos grãos, em todas as amostras ficou aproximadamente entre  $0,8 \leq n_g < 1$ , e neste caso o CPE representa uma distorção de capacitância causada pelo acúmulo/distribuição de portadores de carga ou pela rugosidade da superfície do eletrodo (Yuan, 2010).

Em relação ao contorno de grão, a amostra BTS apresentou o mesmo comportamento indicado acima para as temperaturas 380° – 400 °C, entretanto nas temperaturas 420° – 460 °C, a contribuição do contorno de grão ficou na faixa de  $0,4 < n_{gb} \leq 0,6$ , e nesta faixa a CPE indica efeitos de difusão com desvios da segunda lei de Fick (Yuan, 2010).

Já os demais compósitos apresentaram valores de contorno de grão na faixa de  $0,4 < n_{gb} \leq 0,6$  na para a temperatura de 380° – 460 °C, e dessa forma, o CPE está relacionado aos efeitos de difusão mencionados anteriormente (Yuan, 2010).

Por fim, deve-se ressaltar que o aumento da temperatura provoca uma diminuição nos valores das resistências de contorno de grão ( $R_{gb}$ ) em todas as amostras estudadas, e este efeito favorece o processo de condução, pois facilita a movimentação dos portadores de carga dentro das amostras, cujo comportamento está relacionado à redução potencial da barreira (Behera et al., 2007). Entretanto, é válido destacar que as adições de  $TiO_2$  nos compósitos (BTS10, BTS20, BTS30, BTS40) provocaram um aumento nos valores de  $R_{gb}$  em relação a matriz pura (BTS), e conseqüentemente a condutividade elétrica dos compósitos diminuem em comparação com a condutividade elétrica do BTS (Kumar, et. al., 2005).

O efeito da condutividade em diferentes temperaturas é mostrado nas Figuras 47 – 51. Em baixas frequências as amostras apresentaram um platô típico que indica a presença de condutividade DC, porém à medida que a frequência aumenta as curvas de condutividade mostram um caráter ascendente indicando um comportamento típico de condução de corrente alternada AC (Karthik; Varma, 2006). Vale ressaltar que a condutividade aumenta com a variação da temperatura, confirmando um processo ativado termicamente (Behera et al., 2007).

Na matriz BTS o platô típico da condutividade se mantém aproximadamente até 100 KHz, enquanto nas demais amostras esse efeito é evidente em torno de 10 KHz. É válido ressaltar que é o efeito inverso ao observado para a constante dielétrica (Figuras 27 – 31), e este fato corrobora a análise proposta anteriormente.

A lei de potência universal, Equação (162), descreve o comportamento das amostras (Jonscher, 1999).

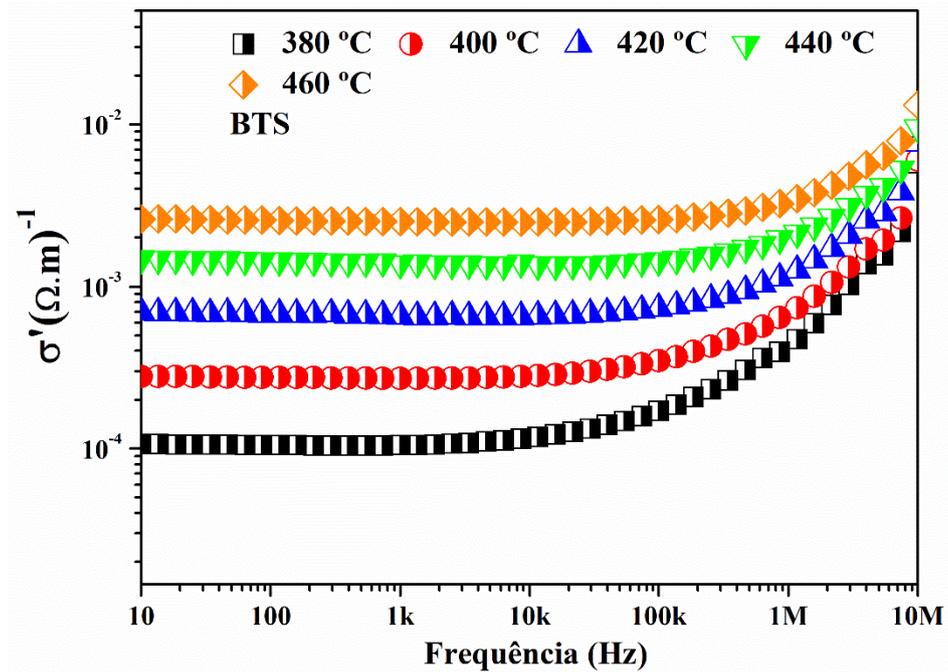
$$\sigma_{total}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n. \quad (162)$$

$\sigma_{DC}$  é a condutividade DC;

$A$  é uma quantidade ativada termicamente;

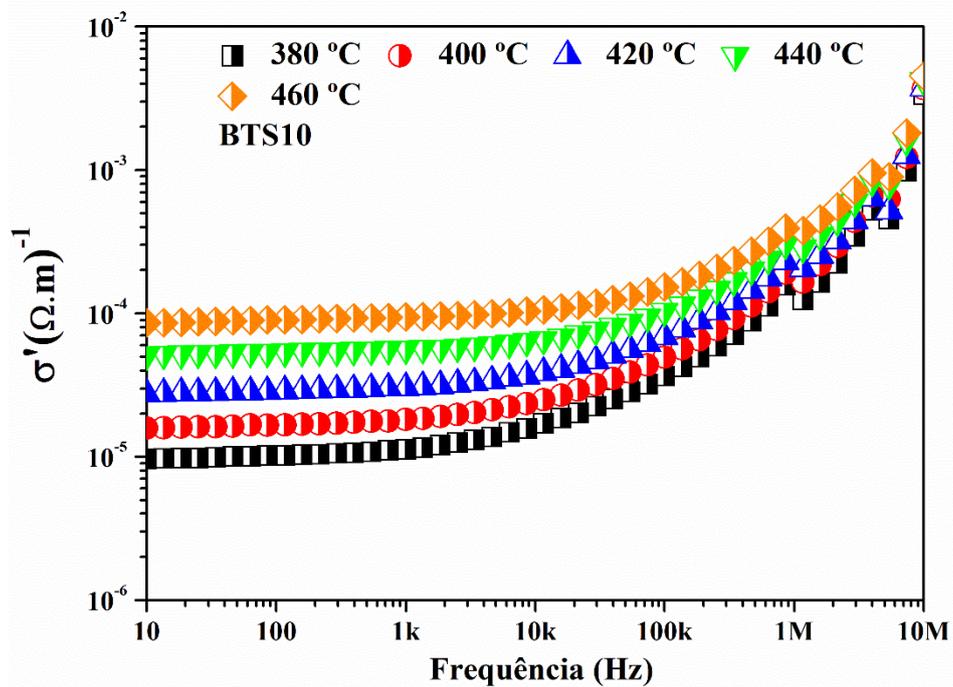
$n$  é um expoente com variação  $0 < n < 1$ .

Figura 47 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS.



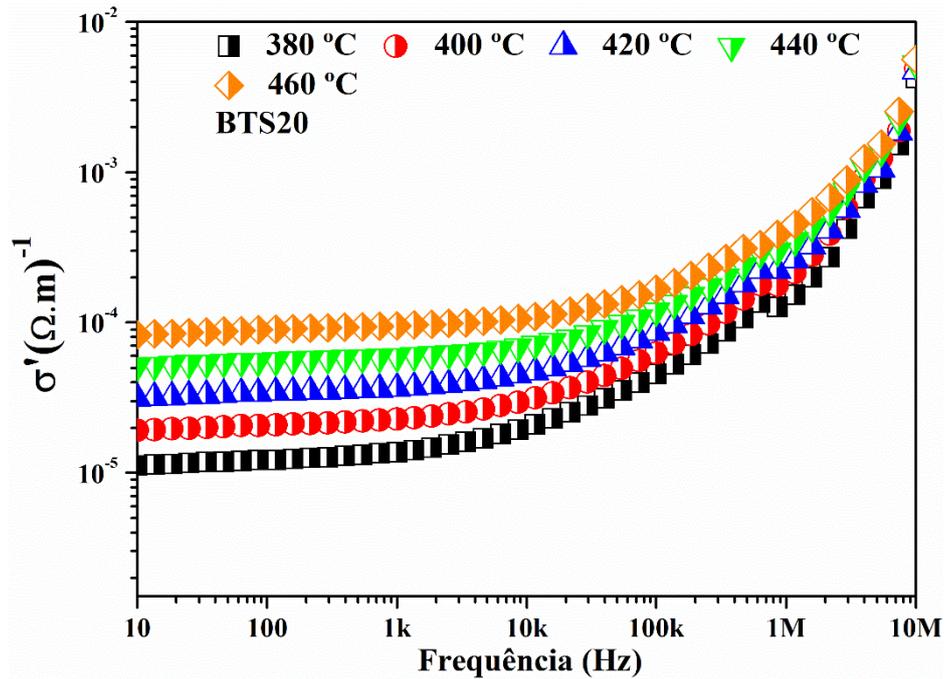
Fonte: próprio autor.

Figura 48 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS10.



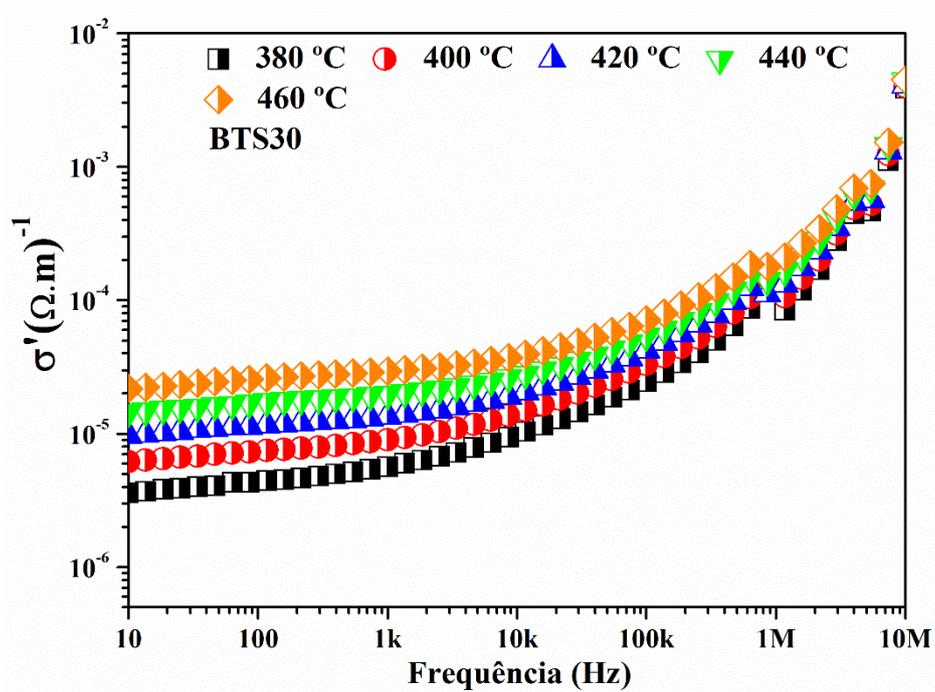
Fonte: próprio autor.

Figura 49 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS20.



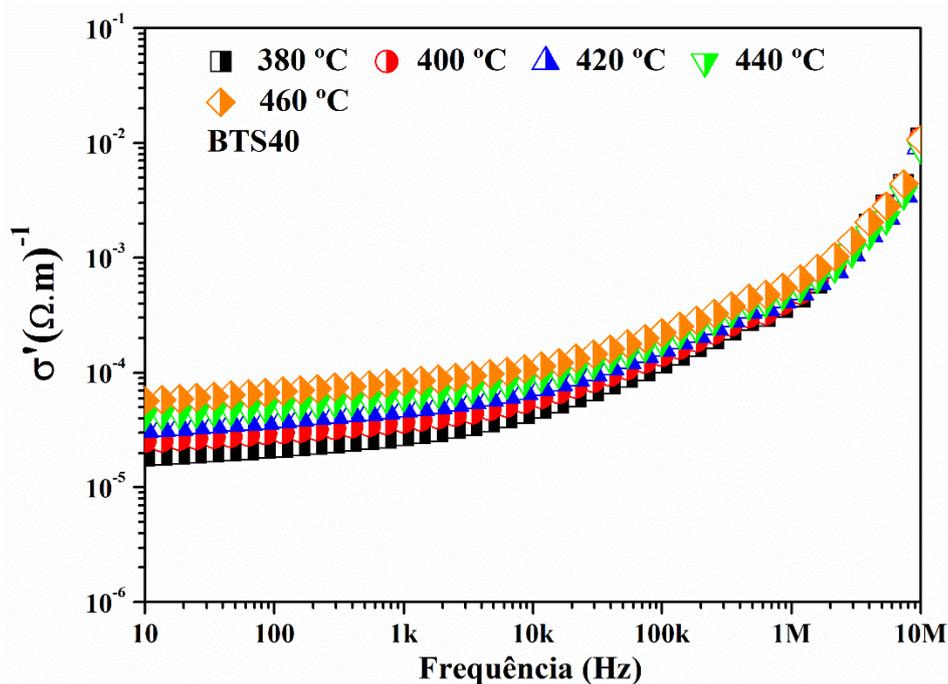
Fonte: próprio autor.

Figura 50 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS30.



Fonte: próprio autor.

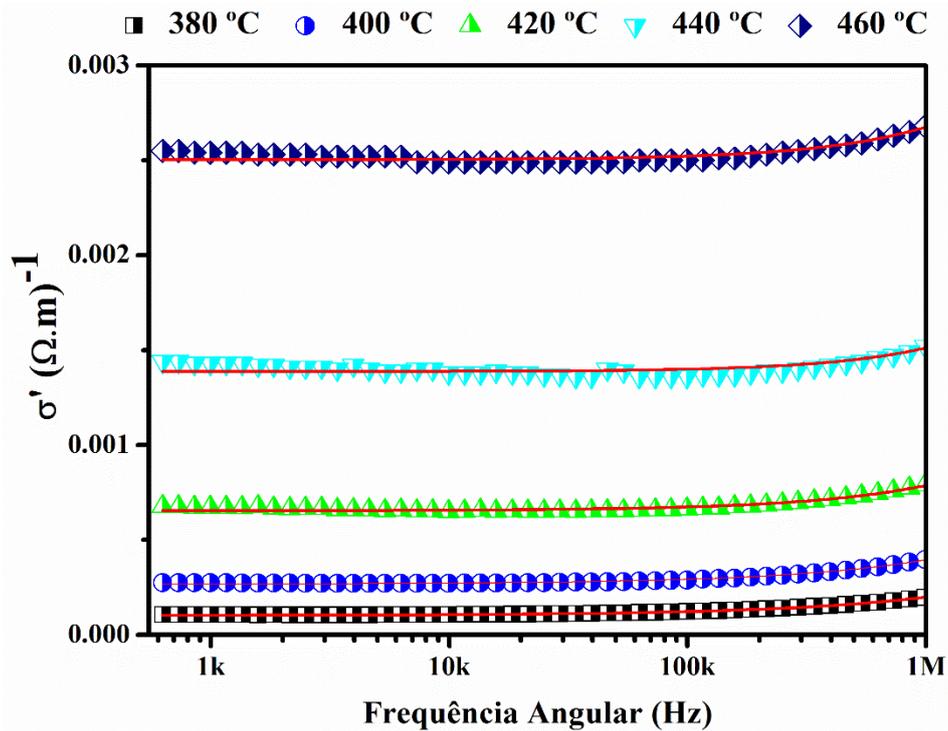
Figura 51 – Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas BTS40.



Fonte: próprio autor.

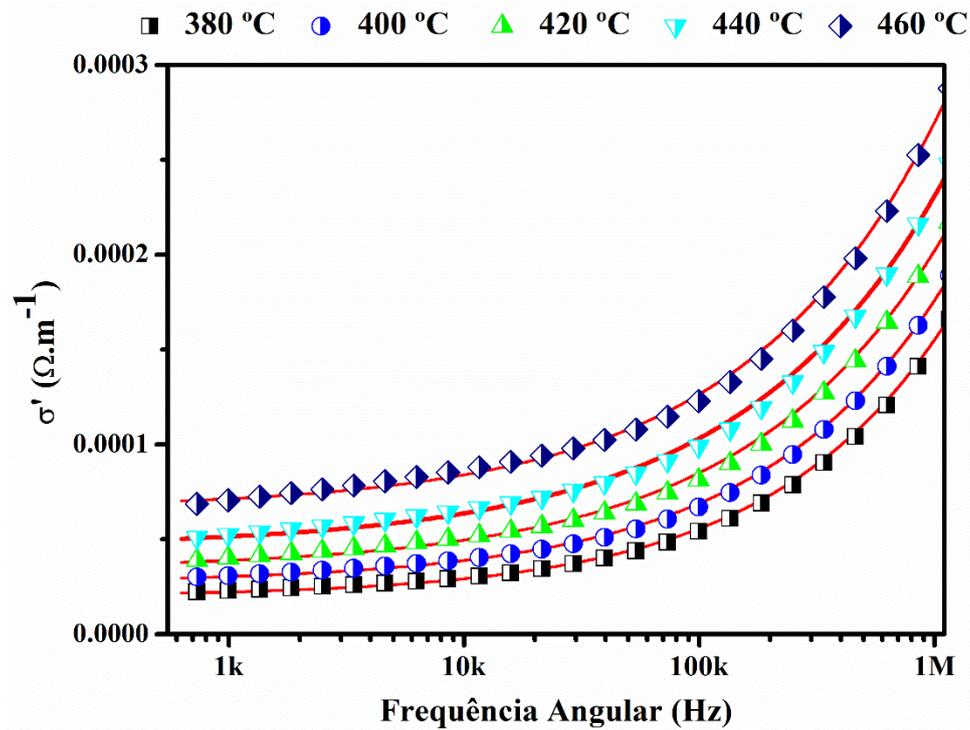
As Figuras 52 – 53 apresentam a condutividade AC dependente da frequência [ $\sigma_{ac}(\omega)$ ] em várias temperaturas para a matriz BTS, os gráficos dos demais compósitos seguem a mesma tendência apresentada em BTS. É possível observar que o aumento da condutividade em função da frequência ocorre de forma exponencial, obedecendo à lei de potência,  $\sigma(\omega) \propto \omega^n$  mencionada anteriormente. Desta forma, o valor de  $n$  expressa o significado físico do tipo de salto manifestado pelos portadores de carga. Ou seja, quando  $0 < n < 1$  significa que os portadores apresentam um movimento de salto translacional com salto repentino, enquanto que para  $n > 1$  significa que o movimento dos portadores de carga envolve um salto localizado sem que eles saiam da vizinhança (Behera et al., 2007; Funke, 1993; Kushava et al., 2020). A Tabela 4 apresenta os valores de  $\sigma_{DC}$ ,  $A$ ,  $n$  e  $R^2$ . E de acordo com o ajuste não linear observado nas Figuras 51 – 52 é válido inferir que o movimento dos portadores de carga envolve um movimento de salto translacional com salto repentino, pois em todas as amostras foi observado  $0 < n < 1$ .

Figura 52 – Variação da condutividade  $\sigma_{AC}$  em diferentes temperaturas para amostra BTS.



Fonte: próprio autor.

Figura 53 – Variação da condutividade  $\sigma_{AC}$  em diferentes temperaturas para amostra BTS40.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 5** – Parâmetros de ajuste da lei de potência de Jonscher para todas as amostras em condutividade AC.

| BTS         |                        |                       |       |       |
|-------------|------------------------|-----------------------|-------|-------|
| Temperatura | $\sigma_{DC} (S/cm^3)$ | $A$                   | $n$   | $R^2$ |
| 380° C      | $1.02 \cdot 10^{-4}$   | $8.63 \cdot 10^{-9}$  | 0.675 | 0.998 |
| 400° C      | $2.68 \cdot 10^{-4}$   | $7.08 \cdot 10^{-9}$  | 0.709 | 0.999 |
| 420° C      | $6.55 \cdot 10^{-4}$   | $1.29 \cdot 10^{-9}$  | 0.835 | 0.995 |
| 440° C      | $1.39 \cdot 10^{-3}$   | $1.35 \cdot 10^{-10}$ | 0.994 | 0.978 |
| 460° C      | $2.50 \cdot 10^{-3}$   | $3.42 \cdot 10^{-10}$ | 0.950 | 0.992 |
| BTS10       |                        |                       |       |       |
| Temperatura | $\sigma_{DC} (S/cm^3)$ | $A$                   | $n$   | $R^2$ |
| 380° C      | $1.24 \cdot 10^{-5}$   | $1.51 \cdot 10^{-10}$ | 0.886 | 0.999 |
| 400° C      | $1.91 \cdot 10^{-5}$   | $3.05 \cdot 10^{-10}$ | 0.853 | 0.994 |
| 420° C      | $3.09 \cdot 10^{-5}$   | $7.72 \cdot 10^{-10}$ | 0.803 | 0.996 |
| 440° C      | $5.58 \cdot 10^{-5}$   | $1.73 \cdot 10^{-10}$ | 0.763 | 0.998 |
| 460° C      | $9.29 \cdot 10^{-5}$   | $9.29 \cdot 10^{-9}$  | 0.746 | 0.999 |
| BTS20       |                        |                       |       |       |
| Temperatura | $\sigma_{DC} (S/cm^3)$ | $A$                   | $n$   | $R^2$ |
| 380° C      | $1.33 \cdot 10^{-5}$   | $1.71 \cdot 10^{-9}$  | 0.735 | 0.99  |
| 400° C      | $2.21 \cdot 10^{-5}$   | $2.08 \cdot 10^{-9}$  | 0.739 | 0.99  |
| 420° C      | $3.52 \cdot 10^{-5}$   | $3.56 \cdot 10^{-9}$  | 0.715 | 0.99  |
| 440° C      | $5.45 \cdot 10^{-5}$   | $1.74 \cdot 10^{-8}$  | 0.619 | 0.99  |
| 460° C      | $8.93 \cdot 10^{-5}$   | $2.15 \cdot 10^{-8}$  | 0.617 | 0.99  |
| BTS30       |                        |                       |       |       |
| Temperatura | $\sigma_{DC} (S/cm^3)$ | $A$                   | $n$   | $R^2$ |
| 380° C      | $6.68 \cdot 10^{-6}$   | $7.46 \cdot 10^{-11}$ | 0.916 | 0.997 |
| 400° C      | $9.75 \cdot 10^{-6}$   | $2.83 \cdot 10^{-10}$ | 0.839 | 0.998 |
| 420° C      | $1.32 \cdot 10^{-5}$   | $1.56 \cdot 10^{-9}$  | 0.734 | 0.999 |
| 440° C      | $1.91 \cdot 10^{-5}$   | $2.42 \cdot 10^{-9}$  | 0.716 | 0.995 |
| 460° C      | $2.83 \cdot 10^{-5}$   | $3.57 \cdot 10^{-9}$  | 0.702 | 0.997 |
| BTS40       |                        |                       |       |       |
| Temperatura | $\sigma_{DC} (S/cm^3)$ | $A$                   | $n$   | $R^2$ |
| 380° C      | $1.96 \cdot 10^{-5}$   | $4.80 \cdot 10^{-8}$  | 0.575 | 0.998 |
| 400° C      | $2.71 \cdot 10^{-5}$   | $7.46 \cdot 10^{-8}$  | 0.550 | 0.997 |
| 420° C      | $3.42 \cdot 10^{-5}$   | $1.30 \cdot 10^{-7}$  | 0.518 | 0.998 |
| 440° C      | $4.59 \cdot 10^{-5}$   | $1.64 \cdot 10^{-7}$  | 0.508 | 0.998 |
| 460° C      | $6.60 \cdot 10^{-5}$   | $1.39 \cdot 10^{-7}$  | 0.527 | 0.999 |

Fonte: elaborada pelo autor.

O comportamento termicamente ativado das amostras foi confirmado utilizando a relação de Arrhenius descrita matematicamente na Equação (163).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} . \quad (163)$$

$\sigma_0$  é o fator pré-exponencial constante;

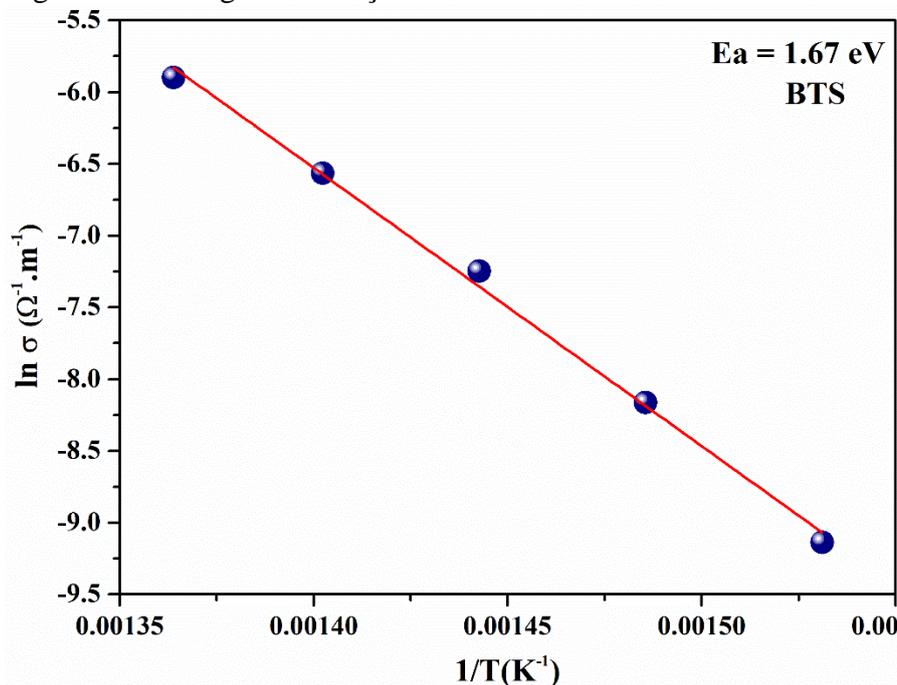
$E_a$  é a energia de ativação dos portadores de carga móvel;

$k$  é a constante de Boltzmann;

$T$  a temperatura em Kelvin;

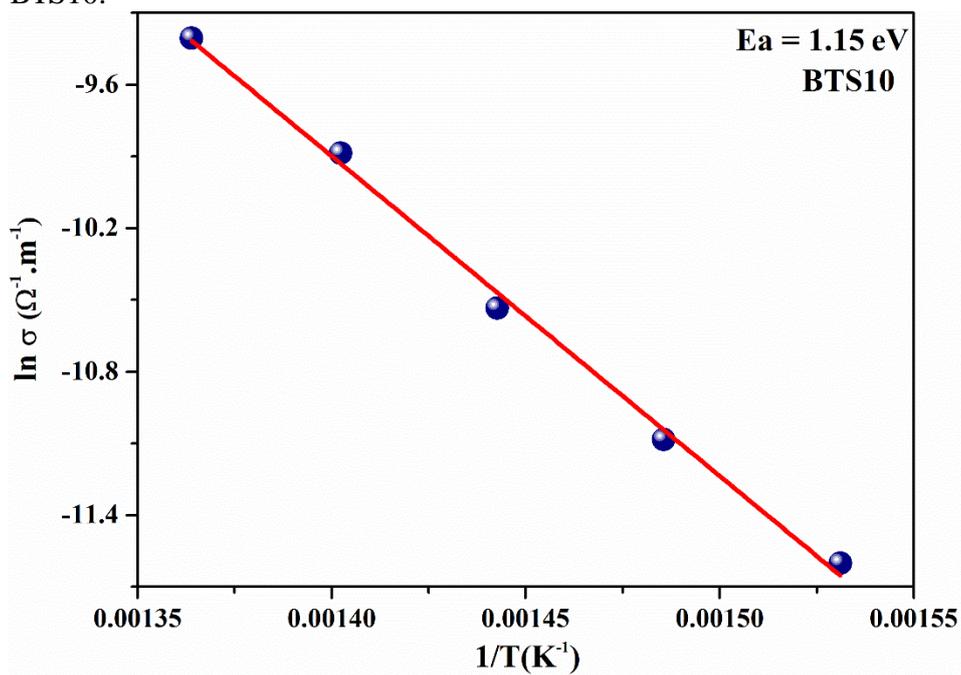
Os gráficos e valores de energia de ativação para as amostras estudadas são apresentados nas Figuras 54 – 58. De acordo com esta é possível observar valores da energia de ativação decrescentes, ou seja, conforme aumenta a adição de  $\text{TiO}_2$  nas amostras a energia de ativação diminui ficando na faixa de 0,56 – 1,67 eV. Este fato pode ser explicado devido ao aparecimento das fases BTO e  $\text{TiO}_2$ , ressalta-se que o  $\text{TiO}_2$  possui energia de ativação menor que a fase BTO (Silva et. al., 2019).

Figura 54 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS.



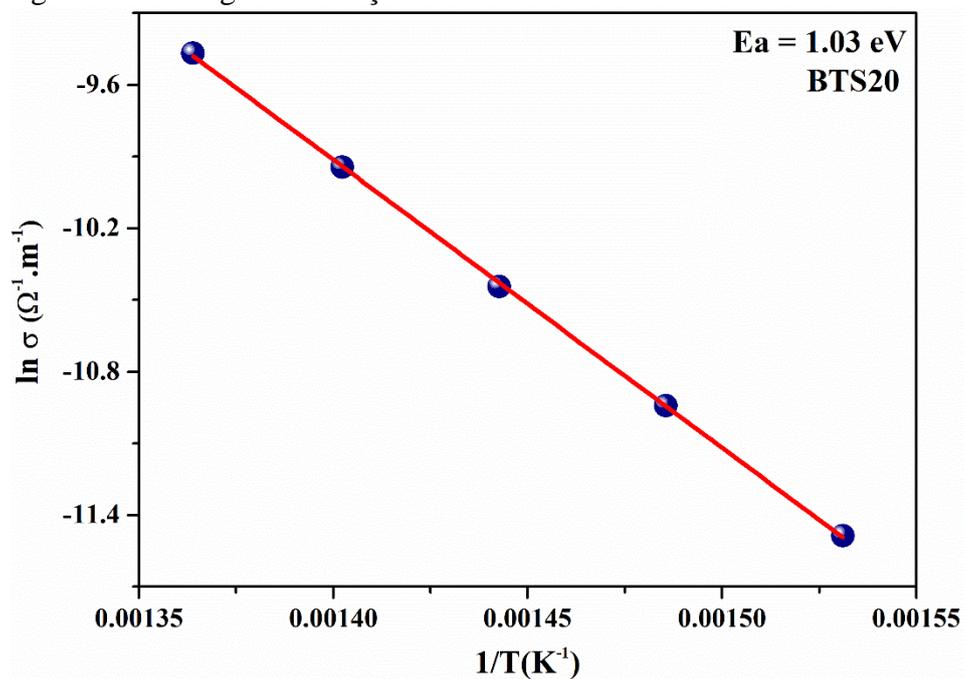
Fonte: próprio autor.

Figura 55 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS10.



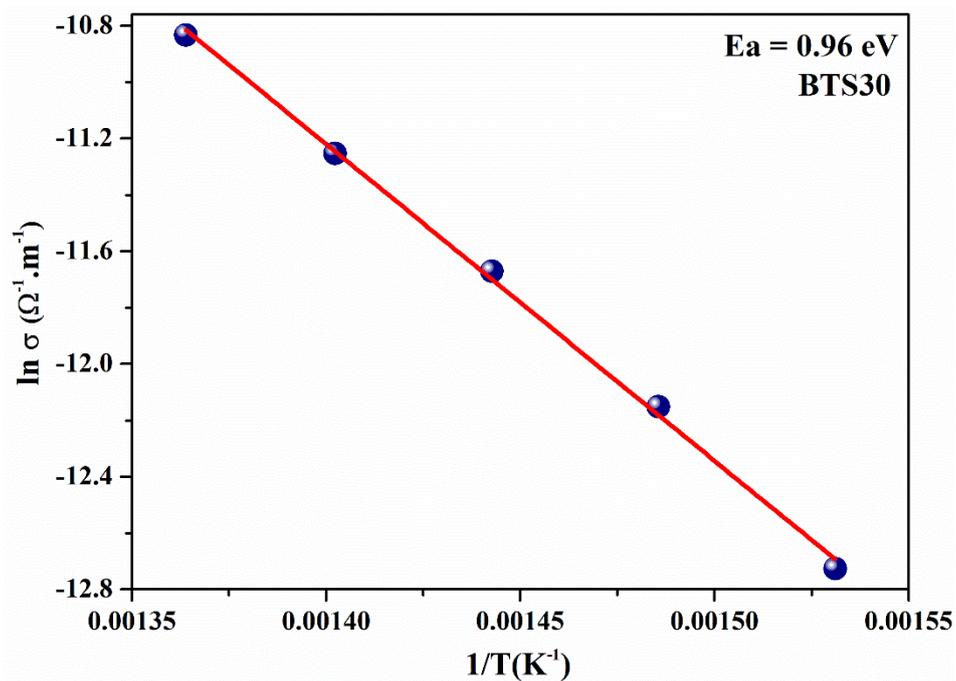
Fonte: próprio autor.

Figura 56 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS20.



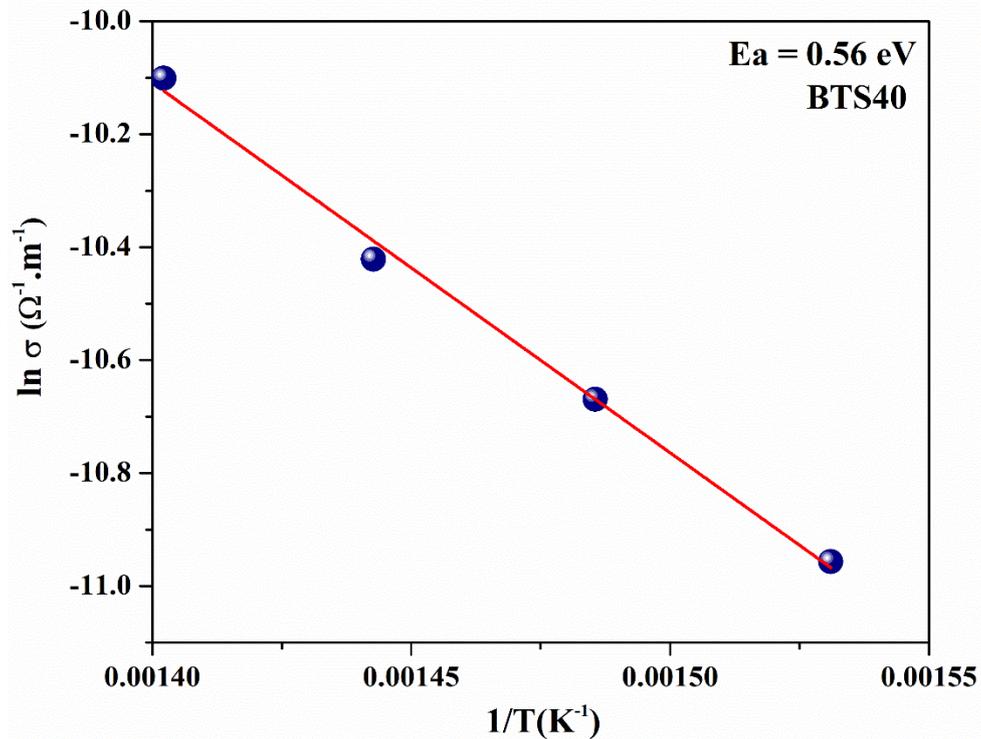
Fonte: próprio autor.

Figura 57 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS30.



Fonte: próprio autor.

Figura 58 – Energia de ativação obtida através da condutividade amostra: BTS40.



Fonte: próprio autor.

## 6.5 TCC (Coeficiente de Temperatura de Capacitância)

O estudo do coeficiente de capacitância de temperatura (TCC) foi empregado com o objetivo de avaliar o comportamento da variação da capacitância do material a partir do aumento da temperatura (Behera, et. al., 2007). Um TCC próximo de zero é um fator relevante para aplicação em dispositivos eletrônicos capacitivos (Freire, 2009; Kao, 2004; Vasconcelos, 2021).

A Tabela 5 mostra os resultados do TCC de BTS e compósitos, calculados de 10 Hz – 1 MHz. É possível perceber que as adições de TiO<sub>2</sub> provocam um aumento na estabilidade térmica nas amostras BTS30 e BTS40 uma vez que foram obtidos valores de TCC próximos de zero. Para o BTS30 espera-se obter TCC = 0 na faixa entre 100 kHz e 1MHz, enquanto para o BTS40 espera-se obter TCC zero na faixa de 10 a 100 KHz. Portanto, pode-se inferir que a adição de TiO<sub>2</sub> causou aumento na estabilidade térmica dos compósitos.

**Tabela 6** – Valores de TCC para Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e compósitos em diferentes frequências.

| TCC (ppm/°C) |           |           |           |           |          |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Frequência   | BTS       | BTS10     | BTS20     | BTS30     | BTS40    |
| 10 Hz        | -5716,78  | -12381,86 | -13391,75 | -8713,21  | -8642,40 |
| 100 Hz       | -6006,36  | -7328,33  | -10914,51 | -6272,63  | -5337,93 |
| 1 kHz        | -6008,54  | -6307,03  | -9257,66  | -3189,025 | -1693,09 |
| 10 kHz       | -5044,15  | -6433,48  | -8361,93  | -1315,17  | +562,79  |
| 100 kHz      | -5552,38  | -4012,46  | -5333,34  | -450,67   | +320,04  |
| 1 MHz        | -10146,51 | -1116,14  | -1891,06  | +16,34    | -58,00   |

Fonte: elaborada pelo autor.

## 6.6 Propriedades dielétricas de micro-ondas

As propriedades dielétricas ( $\epsilon_r$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $Q \times f_r$ ) na região de micro – ondas foram obtidas pelo método Hakki – Coleman. Foi possível observar que a permissividade dielétrica cresceu com o aumento em massa de TiO<sub>2</sub> nas amostras, este fato pode ser explicado pelo surgimento da nova fase BTSO e pela presença de TiO<sub>2</sub>, ambos possuem uma permissividade bem maior que o BTS (Abreu et. al., 2023b; Ali et al., 2022; Silva; Oliveira; Sombra, 2019). A tangente de perda mostrou uma tendência inversa a permissividade (Figura 59), ou seja, o aumento de TiO<sub>2</sub> provocou uma queda em seus valores, e este decréscimo pode ser justificado devido ao fato de que BTSO e TiO<sub>2</sub> possuem  $\text{tg } \delta$  na ordem de  $10^{-4}$ , enquanto o BTS apresenta  $\text{tg } \delta = 4.55 \times 10^{-2}$  (Abreu et. al., 2021). Na série estudada a amostra que apresentou menor perda foi BTS30 ( $\text{tg } \delta = 3,10$

$\cdot 10^{-3}$ ), consequentemente esta apresenta o maior fator de qualidade ( $Q \times f_r = 1884,98$  GHz).

Com relação ao  $\tau_f$  foi observado que a adição de  $\text{TiO}_2$  provocou um aumento de seus valores passando pela região zero ( $\tau_f \geq \pm 10$  ppm/°C). O  $\tau_f$  variou de -47,00 até +16,58 ppm/°C (Figura 60), o valor se aproxima da faixa necessária para aplicações em micro-ondas. Novamente destaca-se a amostra BTS30 com o valor mais próximo a zero ( $\tau_f = -8,41$  ppm/°C) indicando alta estabilidade térmica na faixa estudada. Este é um resultado importante e havendo a possibilidade de interesse comercial o relatório de fabricação e produção detalhado encontra-se com patente depositada sob número BR 10 2021 015932 4 no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

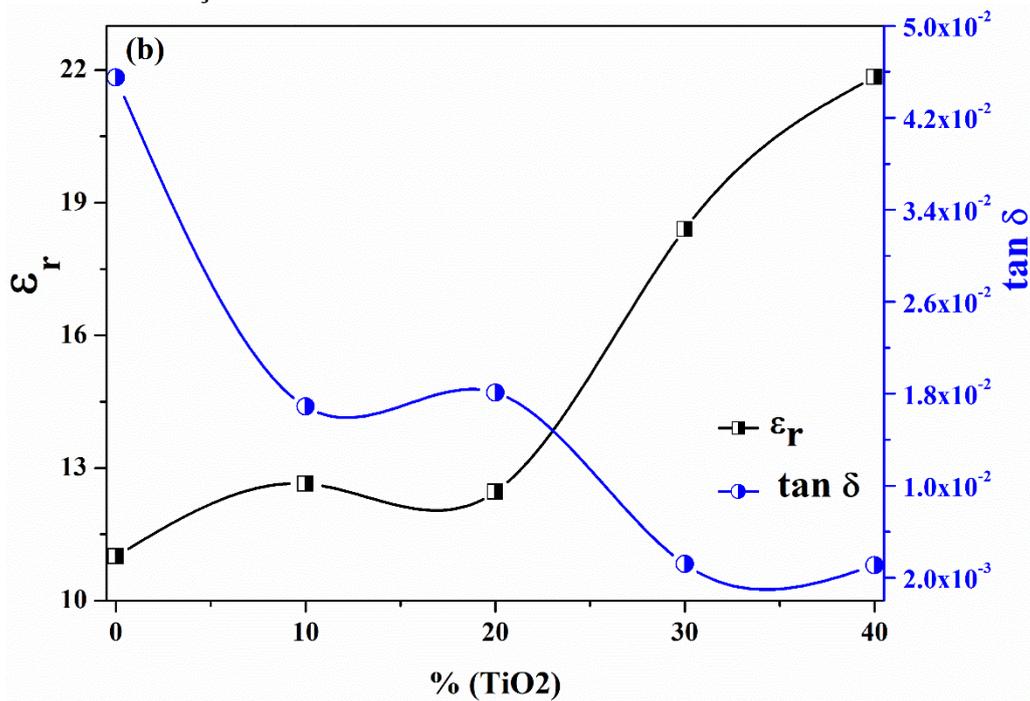
Desta forma, é válido inferir que os resultados obtidos demonstram relevância uma vez que apontam para um crescimento da permissividade dielétrica, diminuição da tangente de perda, e para um valor de  $\tau_f$  próximo de zero, atendendo aos principais requisitos para a aplicação de um material como DRA (Sebastian, 2008). Os resultados oriundos da análise dielétrica e do método SFS estão disponíveis na Tabela 6.

Tabela 7 – Propriedades dielétricas obtidas pelo método Hakki-Coleman para todas as amostras.

| Amostras | D (mm) | H (mm) | $\epsilon_r$ | tg $\delta$ ( $10^{-2}$ ) | f (GHz) | $Q \times f_r$ (GHz) | $\tau_f$ (ppm/°C) |
|----------|--------|--------|--------------|---------------------------|---------|----------------------|-------------------|
| BTS      | 12,75  | 9,84   | 11,00        | 4,55                      | 7,85    | 178,04               | -47,00            |
| BTS10    | 13,43  | 7,77   | 12,64        | 1,69                      | 8,03    | 482,40               | -27,15            |
| BTS20    | 13,61  | 7,75   | 12,46        | 1,81                      | 8,04    | 449,56               | -13,71            |
| BTS30    | 13,82  | 9,42   | 18,40        | 0,32                      | 5,96    | 1884,98              | -8,41             |
| BTS40    | 13,59  | 8,62   | 21,84        | 0,31                      | 5,77    | 1880,03              | +16,58            |

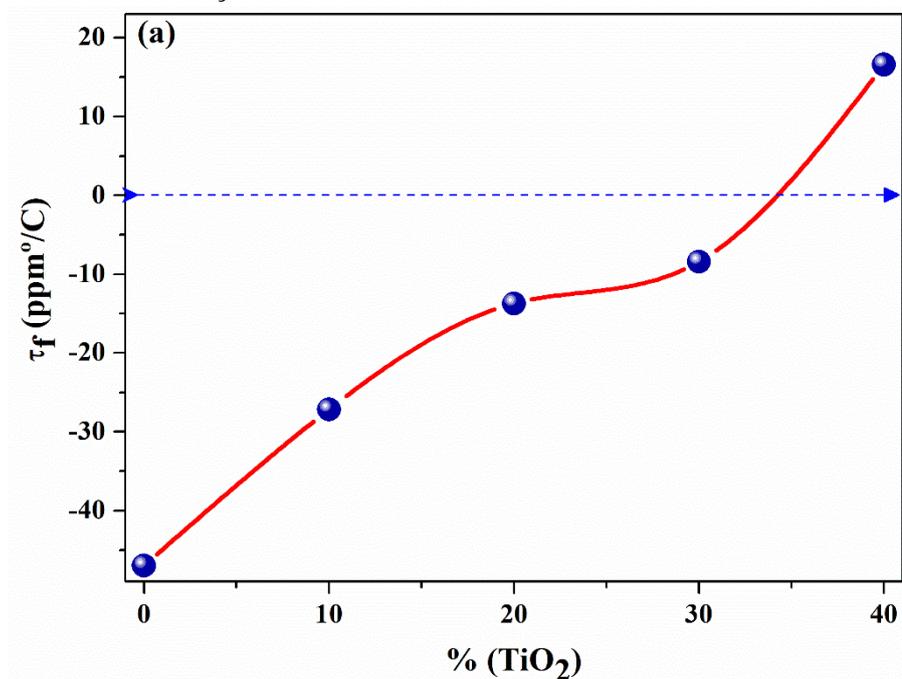
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 59 – variação da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e as perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) com concentração de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: próprio autor.

Figura 60 – Variação do coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) com a concentração de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: próprio autor.

## 6.7 Análise de compostos sob a configuração DRA

A simulação numérica foi utilizada com o intuito de comparar os resultados experimental e simulados de perda de retorno ( $S_{11}$ ), impedâncias real e imaginária, Carta de Smith das amostras. Com os dados obtidos do experimento de monopolo (Long, Maclister e Shen) e munidos da simulação numérica foi possível obter os parâmetros de campo distante: diretividade, ganho, coeficiente de reflexão de energia ( $\Gamma_{pwr}$ ), coeficiente de transmissão de energia ( $T_{pwr}$ ), razão de onda estacionária (em inglês, *voltage standing wave ratio* – VSWR), perda de retorno/coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ), eficiência de radiação ( $Eff$ ) de todas as amostras. Vale ressaltar que esses dados fornecem os padrões de operação dos materiais como DRA.

Os espectros experimentais e simulados da perda de retorno ( $S_{11}$ ) são mostrados nas Figuras 61 – 65, onde é possível observar uma excelente concordância entre as curvas experimentais e simuladas. Vale destacar que para aplicações como DRA é necessário que a perda de retorno tenha um valor abaixo de -10 dB (BALANIS, 2011; NOBREGA et. al., 2022) e todas as amostras analisadas seguem esse perfil. A perda de retorno relaciona a potência incidente e a potência refletida, ou seja, este parâmetro indica a perda de energia devido a descontinuidade na linha de transmissão/dispositivo, assim, quanto maior a perda de retorno mais energia está sendo transmitida e menos energia é perdida por descontinuidade (Poole; Darwazeh, 2015; Pozar, 2011).

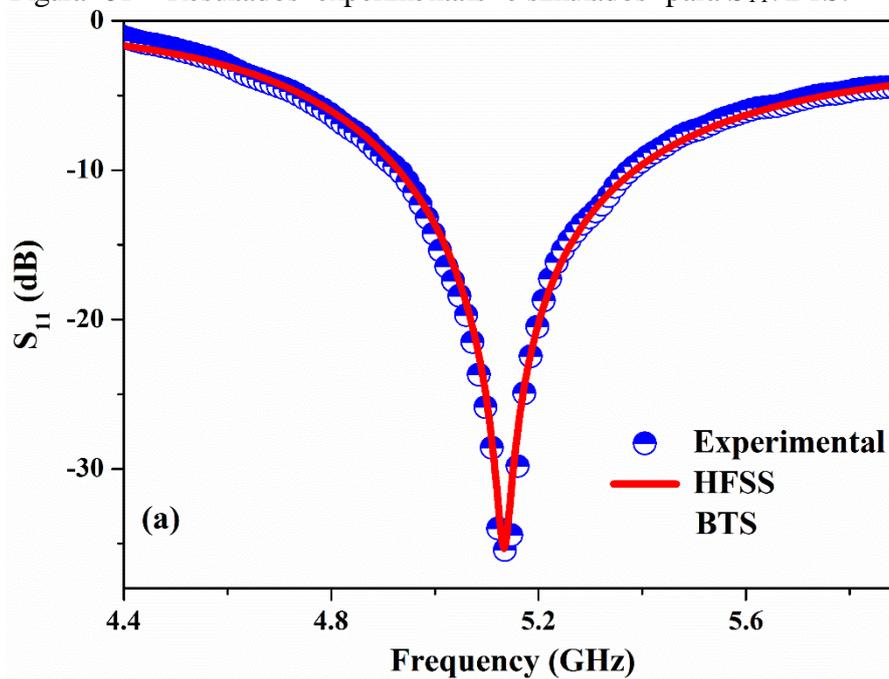
A Tabela 8 apresenta os valores experimentais e simulados da frequência ressonante ( $f_r$ ),  $S_{11}$ , e largura de banda (BW). Através desta observa-se que a frequência ressonante diminui com o aumento das adições de  $TiO_2$ , fato que pode ser explicado pelo o aumento de  $\epsilon_r$ , que está de acordo com a Eq. (3), e pela diferença entre dimensões dos compósitos em relação a amostra pura (BTS). Tanto  $f_r$ , quanto  $S_{11}$  apresentaram um excelente ajuste entre as curvas experimentais e simuladas. A frequência ressonante obteve um erro = 0.00%, enquanto que em  $S_{11}$  o erro foi menor que 1.00%. Segundo a Tabela 8, todas as amostras têm frequência de ressonância operando na banda C (4 – 8 GHz) (Balanis, 2016; Chang, 2004; Poole; Darwazeh; 2015; Pozar, 2011; Stutzman; Thiele, 2012).

**Tabela 8** – Valores experimentais e simulados obtidos para frequência ressonante ( $f_r$ ),  $S_{11}$ , e largura de banda (BW).

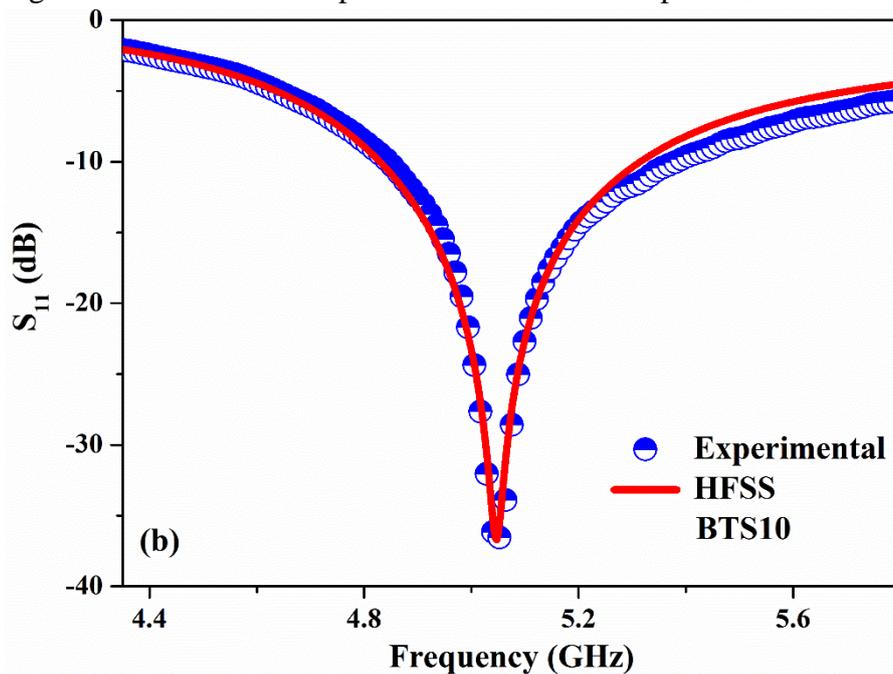
|       | $f_r$ (GHz) |      |           | $S_{11}$ (dB) |        |           | BW (MHz) |        |           |
|-------|-------------|------|-----------|---------------|--------|-----------|----------|--------|-----------|
|       | Exp.        | Sim. | error (%) | Exp.          | Sim.   | error (%) | Exp.     | Sim.   | error (%) |
| BTS   | 5,13        | 5,13 | 0,00      | -35,43        | -35,32 | 0,31      | 445,84   | 455,35 | 2,08      |
| BTS10 | 5,04        | 5,04 | 0,00      | -36,76        | -36,71 | 0,13      | 536,85   | 485,01 | 9,65      |
| BTS20 | 4,95        | 4,95 | 0,00      | -36,39        | -36,12 | 0,74      | 369,63   | 366,91 | 0,73      |
| BTS30 | 4,11        | 4,11 | 0,00      | -40,17        | -40,29 | 0,29      | 229,58   | 230,42 | 0,36      |
| BTS40 | 4,00        | 4,00 | 0,00      | -32,97        | -33,02 | 0,15      | 181,11   | 178,86 | 1,24      |

Fonte: elaborada pelo autor.

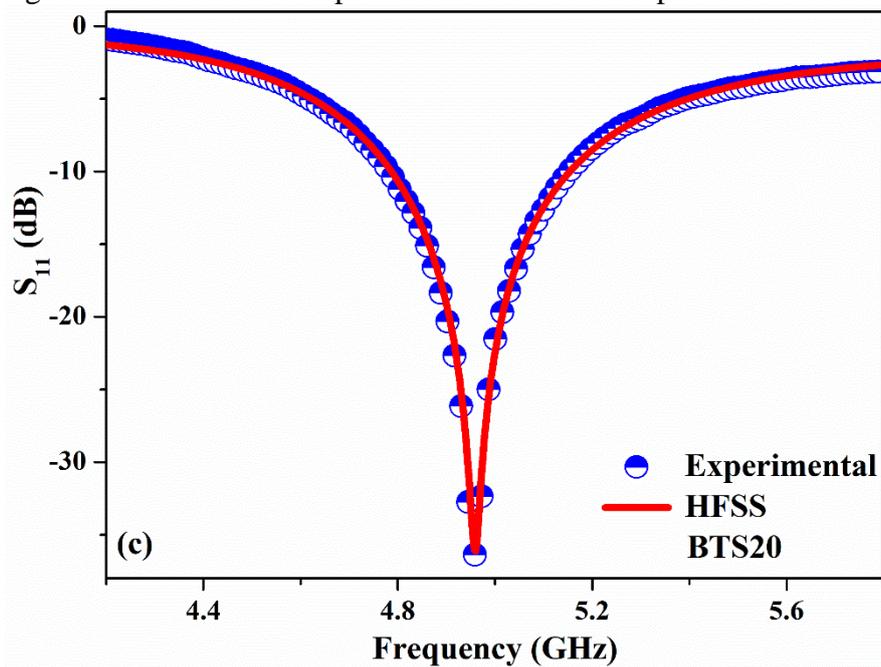
Figura 61 – Resultados experimentais e simulados para  $S_{11}$ : BTS.



Fonte: próprio autor.

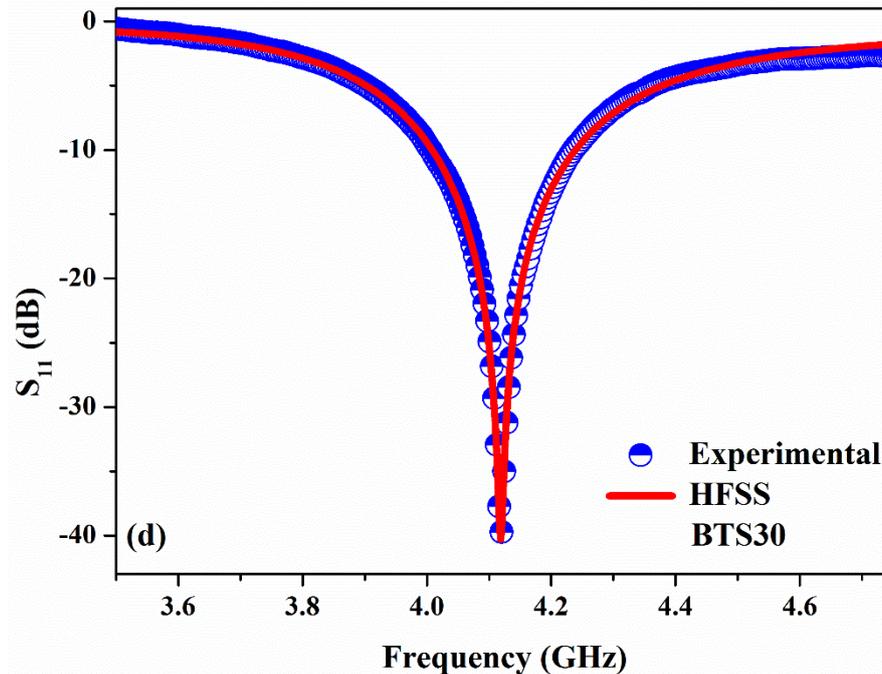
Figura 62 – Resultados experimentais e simulados para  $S_{11}$ : BTS10.

Fonte: próprio autor.

Figura 63 – Resultados experimentais e simulados para  $S_{11}$ : BTS20.

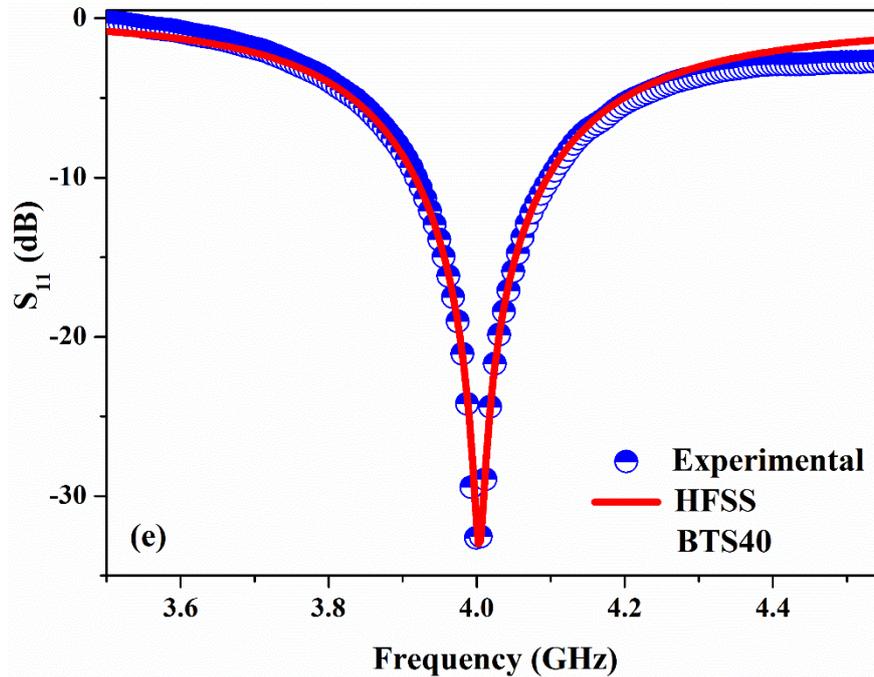
Fonte: próprio autor.

Figura 64 – Resultados experimentais e simulados para  $S_{11}$ : BTS30.



Fonte: próprio autor.

Figura 65 – Resultados experimentais e simulados para  $S_{11}$ : BTS40.

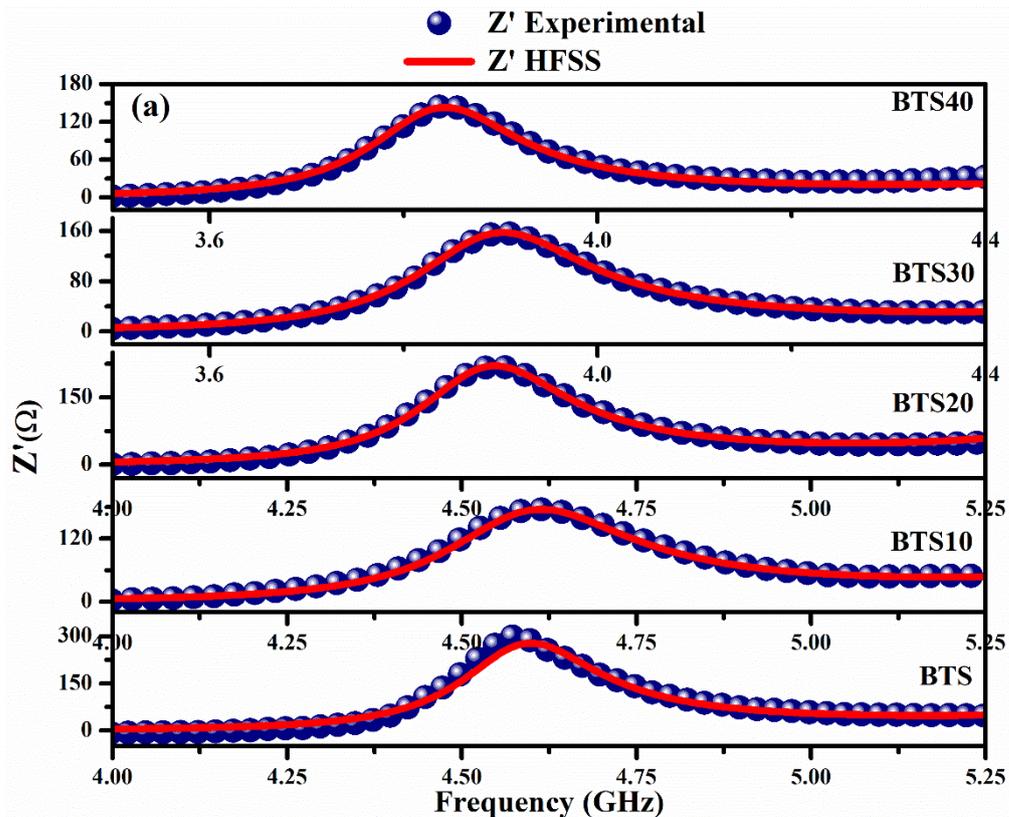


Fonte: próprio autor.

Para investigar o acoplamento entre a linha de transmissão e a antena foram comparados os espectros de impedância complexos  $Z(\Omega)$  e  $Z''(\Omega)$  (Figuras 66 – 67). Analisando as figuras nota-se que as curvas experimentais e simuladas estão em concordância, indicando um bom ajuste entre as impedâncias de entrada e saída. As

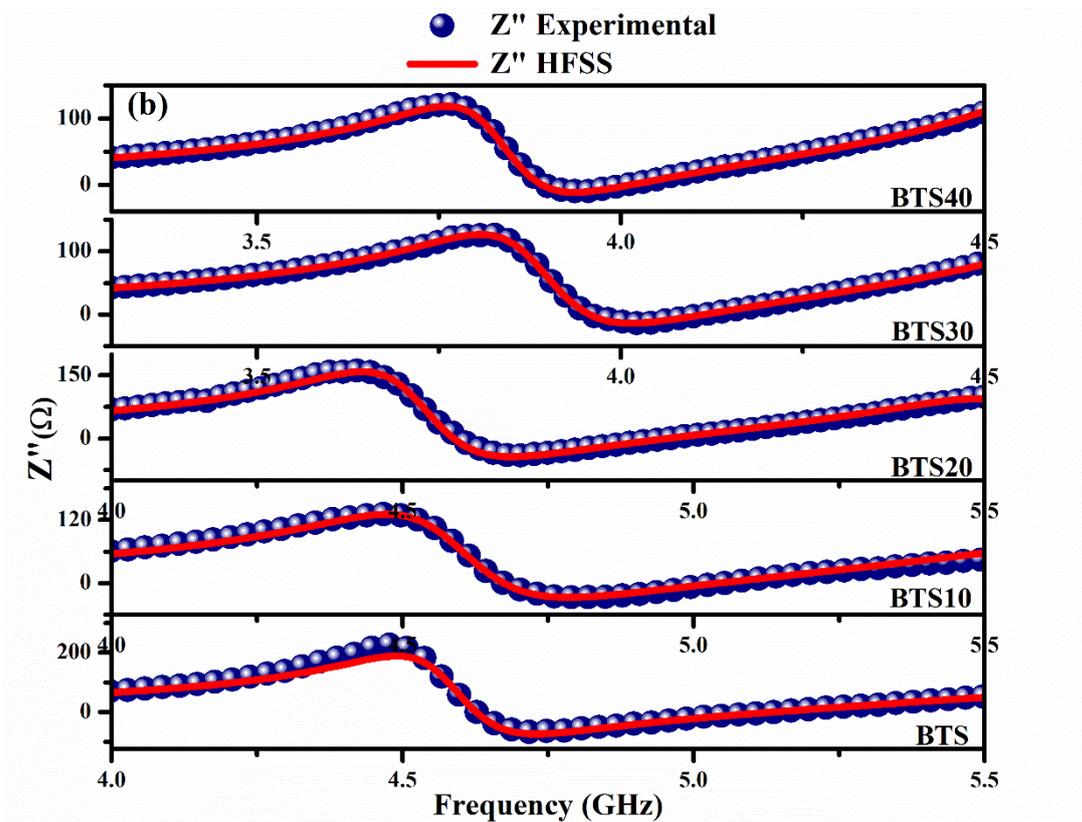
Cartas de Smith experimentais e simuladas de todas as amostras são apresentadas nas Figuras 68 – 72, onde é possível notar que os gráficos possuem boa simetria em relação ao eixo real, os valores simulados concordam com os experimentais, e conforme a concentração de  $\text{TiO}_2$  aumenta nas amostras, estas apresentam um caráter mais indutivo (Figura 72) do que capacitivo (Figura 68). Outro fator relevante observado é que todas as amostras cortam o eixo real exatamente em  $50 \Omega$ , indicando um valor boa correspondência da impedância com a linha de alimentação.

Figura 66 – Diagrama da impedância real versus frequência para todas as amostras.



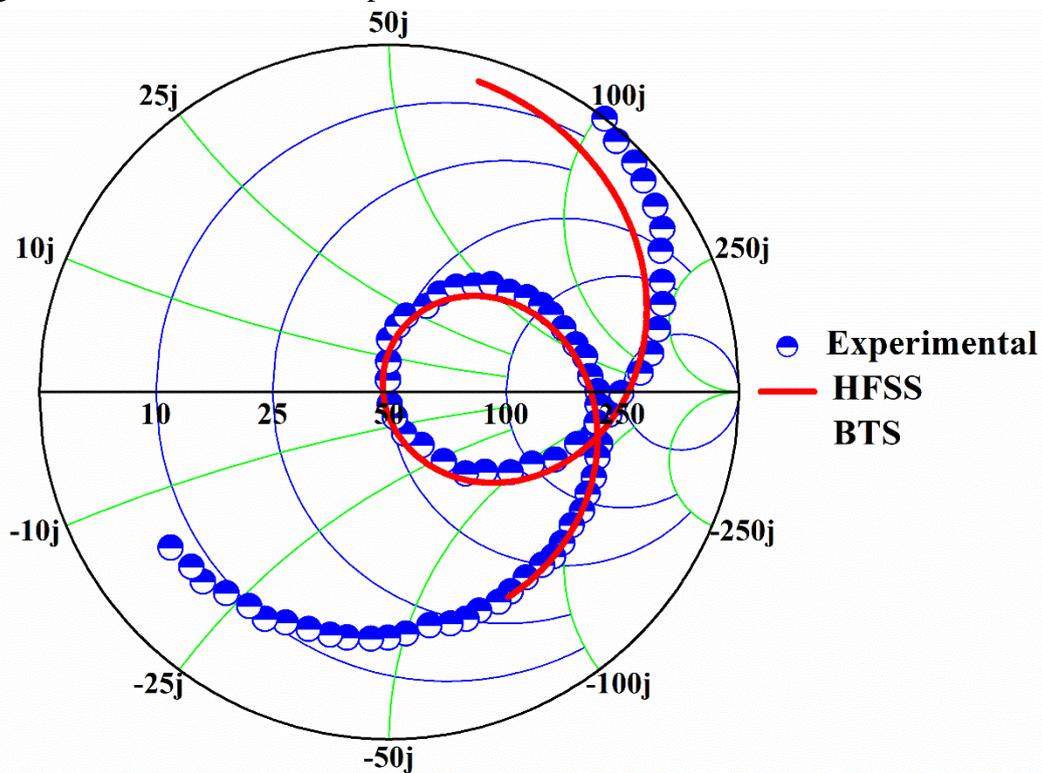
Fonte: próprio autor.

Figura 67 – Diagrama da impedância imaginária versus frequência para todas as amostras.



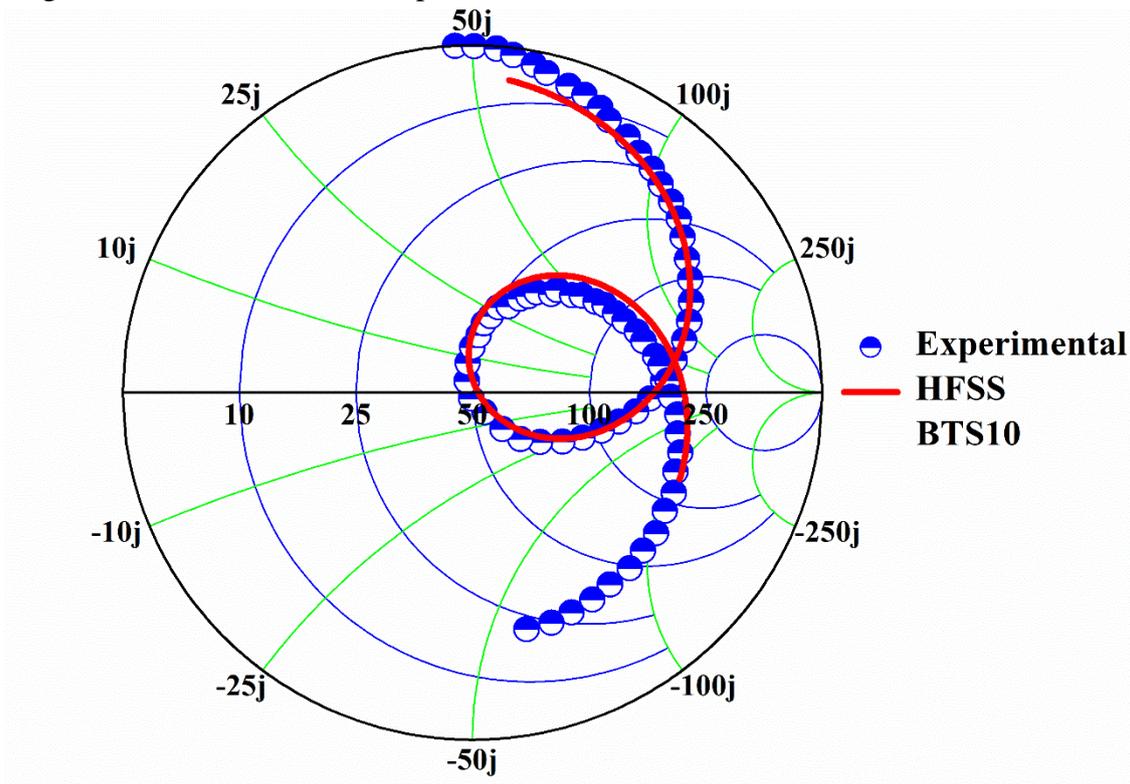
Fonte: próprio autor.

Figura 68 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS.



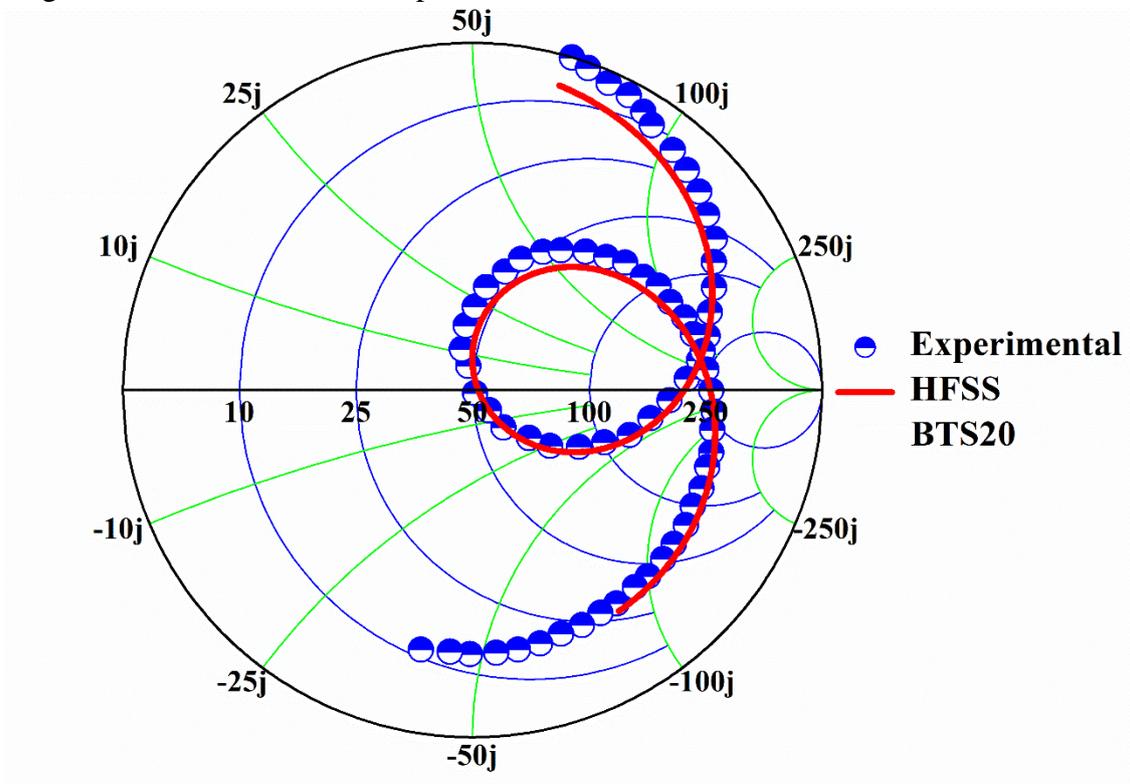
Fonte: próprio autor.

Figura 69 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS10.

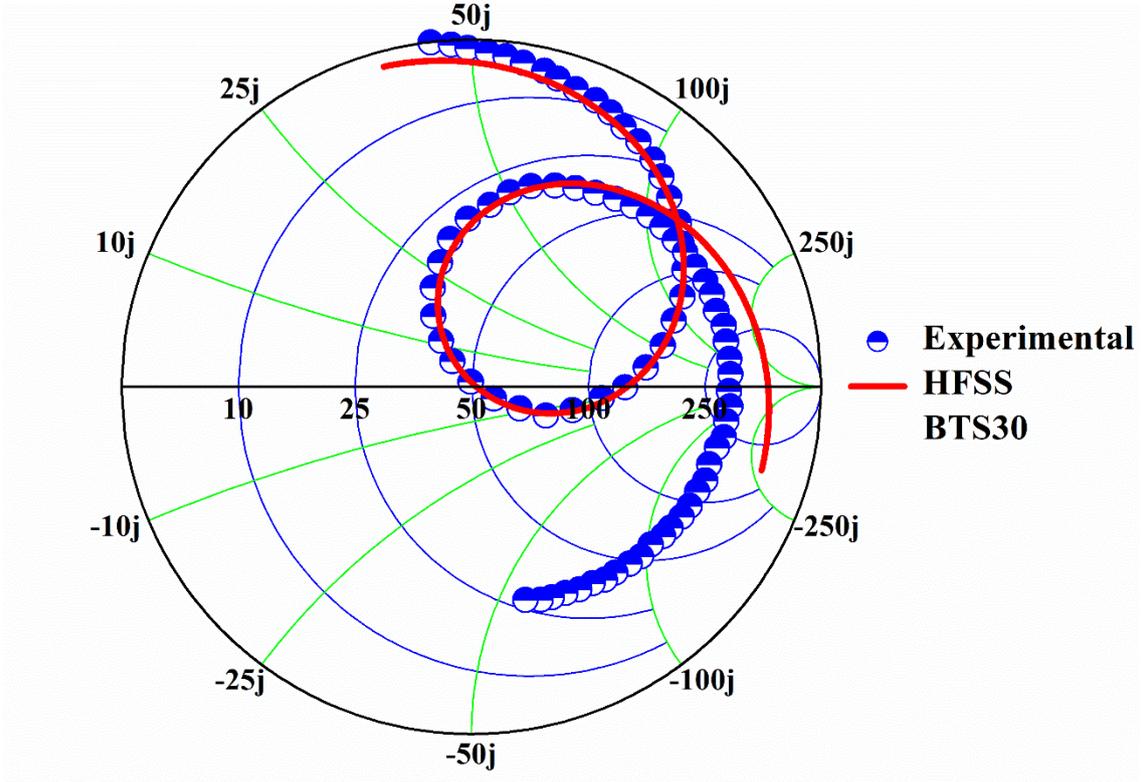


Fonte: próprio autor.

Figura 70 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS20.

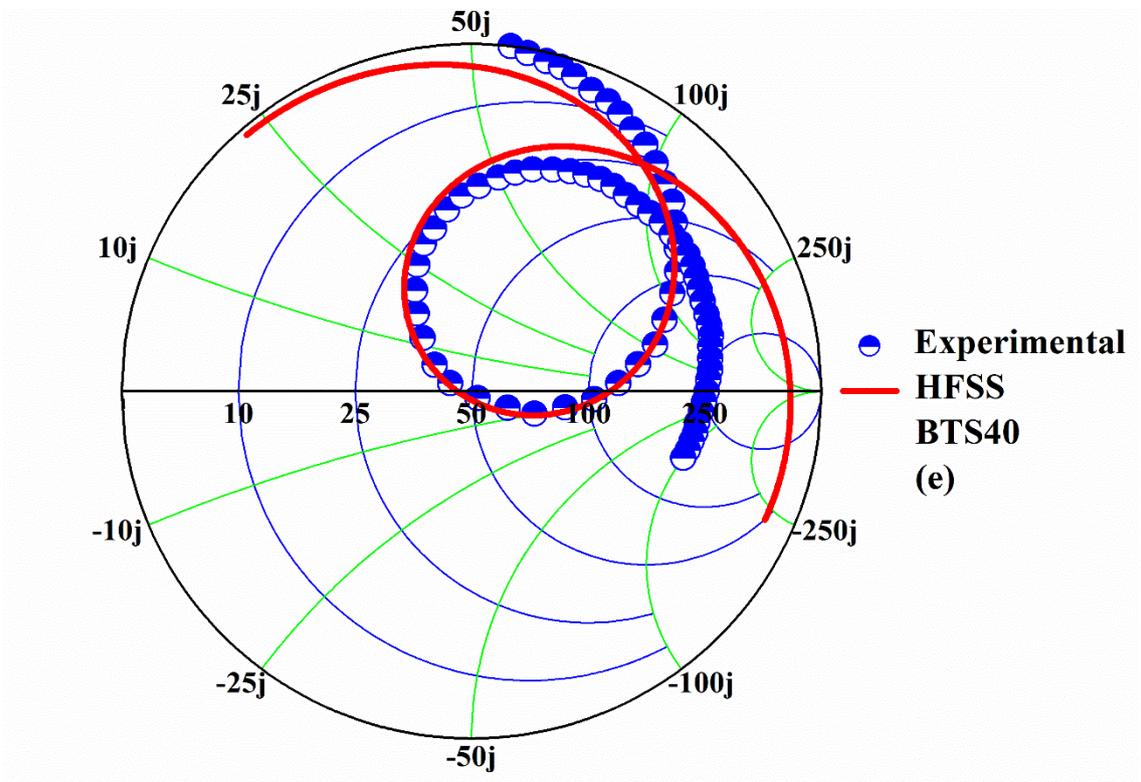


Fonte: próprio autor.



Fonte: próprio autor.

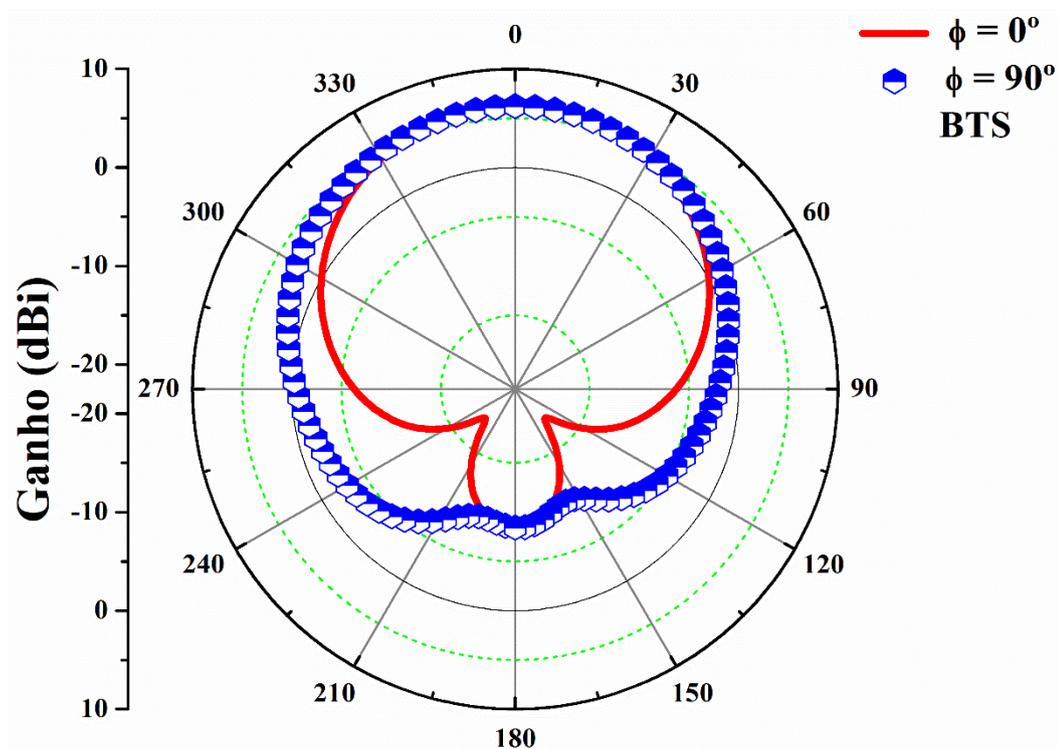
Figura 72 – Cartas de Smith experimentais e simulados em HFSS: BTS40.



Fonte: próprio autor.

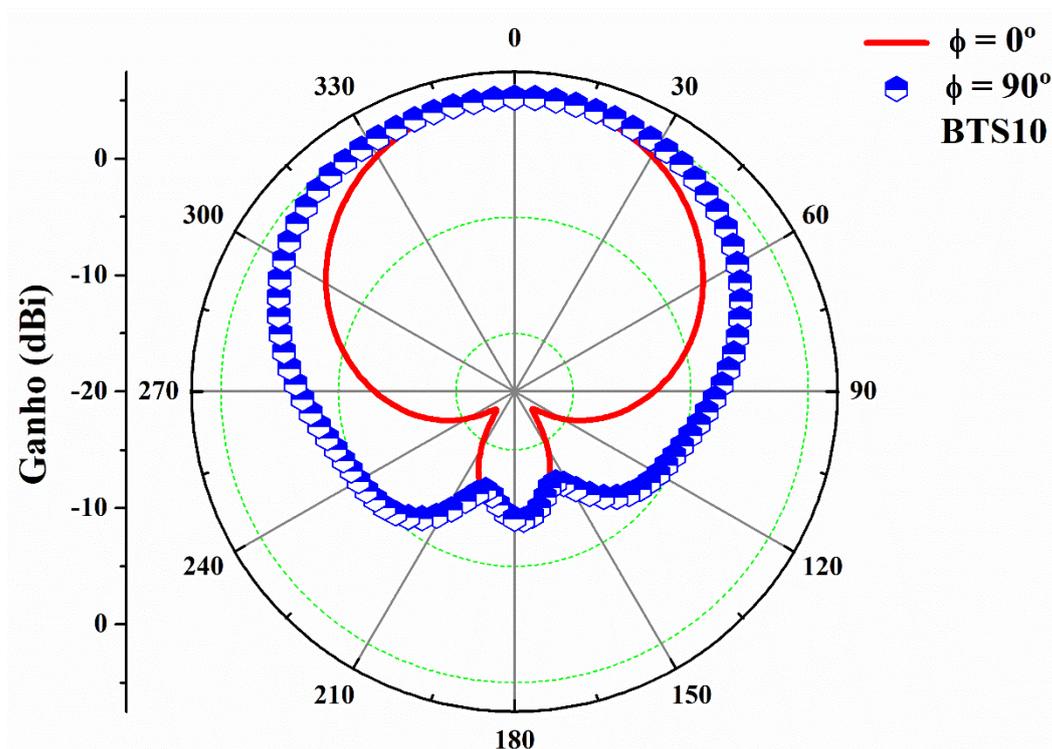
As Figuras 73 – 77 mostram os padrões de radiação simulado (Ganho), esses resultados descrevem como o DRA está irradiando para o espaço livre abaixo dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ . De acordo com a figura é possível notar que as amostras apresentam padrões de radiação semelhantes. Os padrões de radiação simulados no plano E ( $\phi = 0^\circ$ ) e plano H ( $\phi = 90^\circ$ ) apontam para uma boa simetria entre lóbulos indicando um bom acoplamento. Os perfis das amostras apresentam uma radiação máxima em  $\theta = 0^\circ$ , ou seja, no topo do cilindro o que indica que estes diagramas são típicos de uma DRA cilíndrica (Abreu et al., 2020; Leite et al., 2019).

Figura 73 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS.



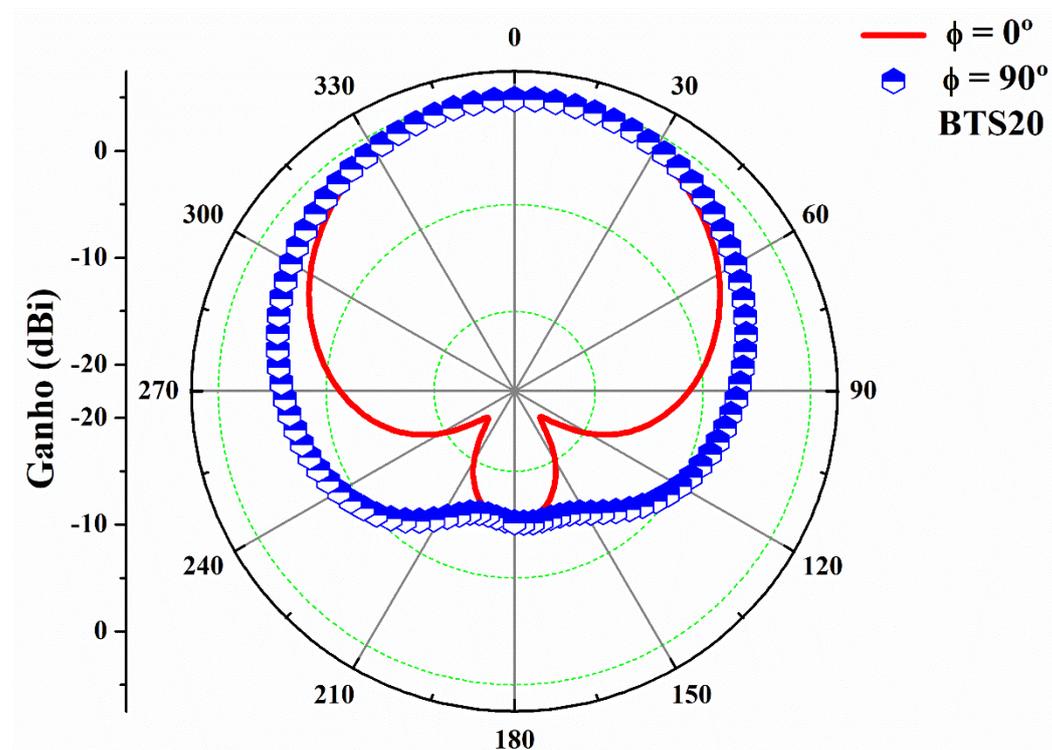
Fonte: próprio autor.

Figura 74 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS10.



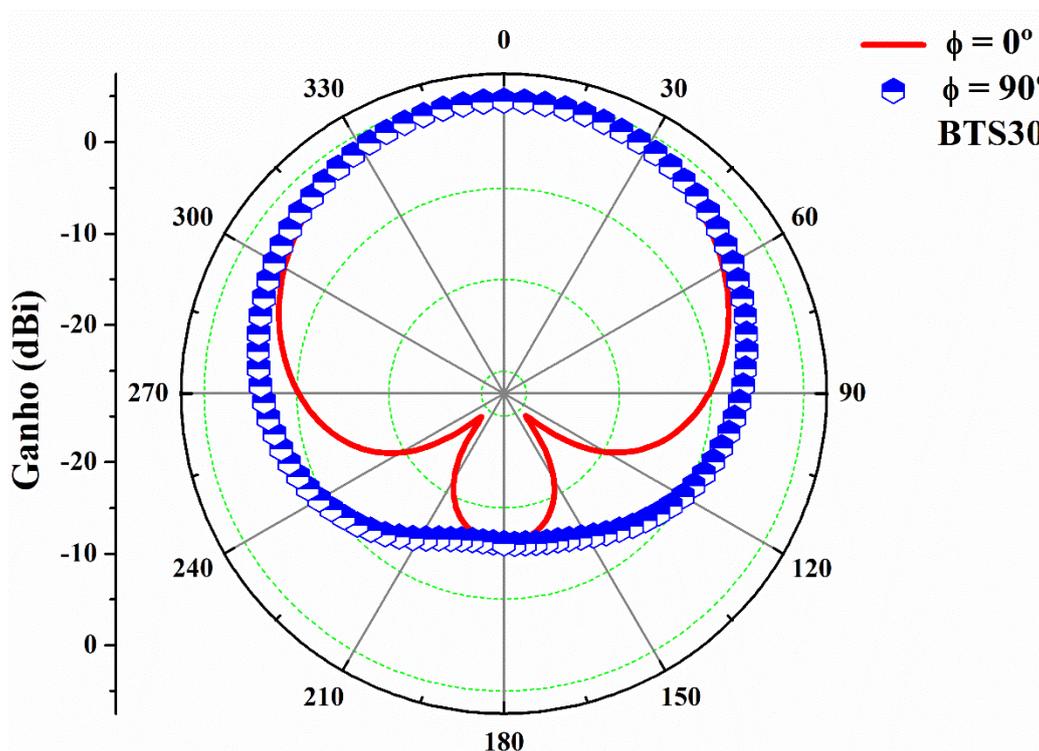
Fonte: próprio autor.

Figura 75 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS20.



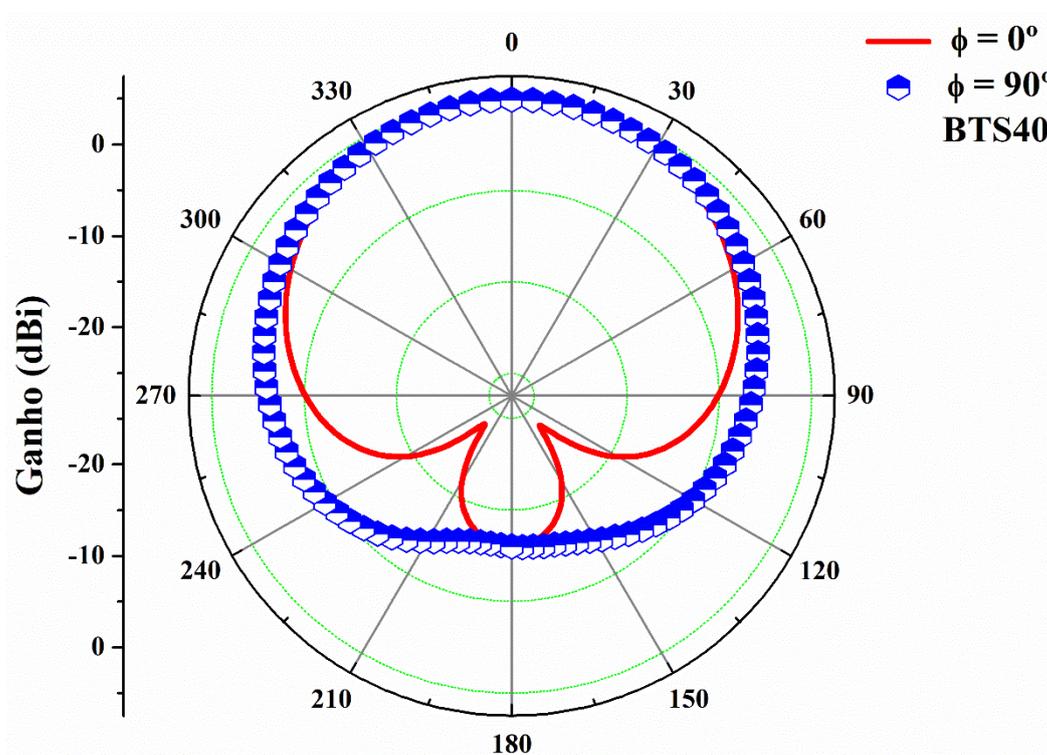
Fonte: próprio autor.

Figura 76 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS30.



Fonte: próprio autor.

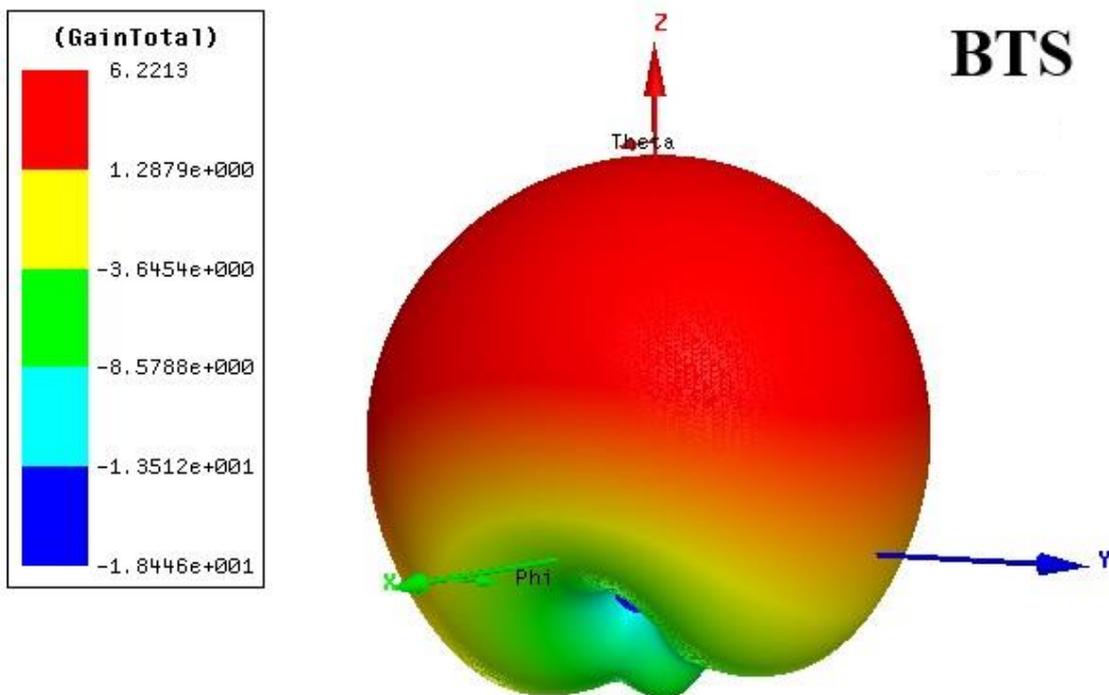
Figura 77 – Diagrama de radiação Ganho obtidos por meio de simulação numérica BTS40.



Fonte: próprio autor.

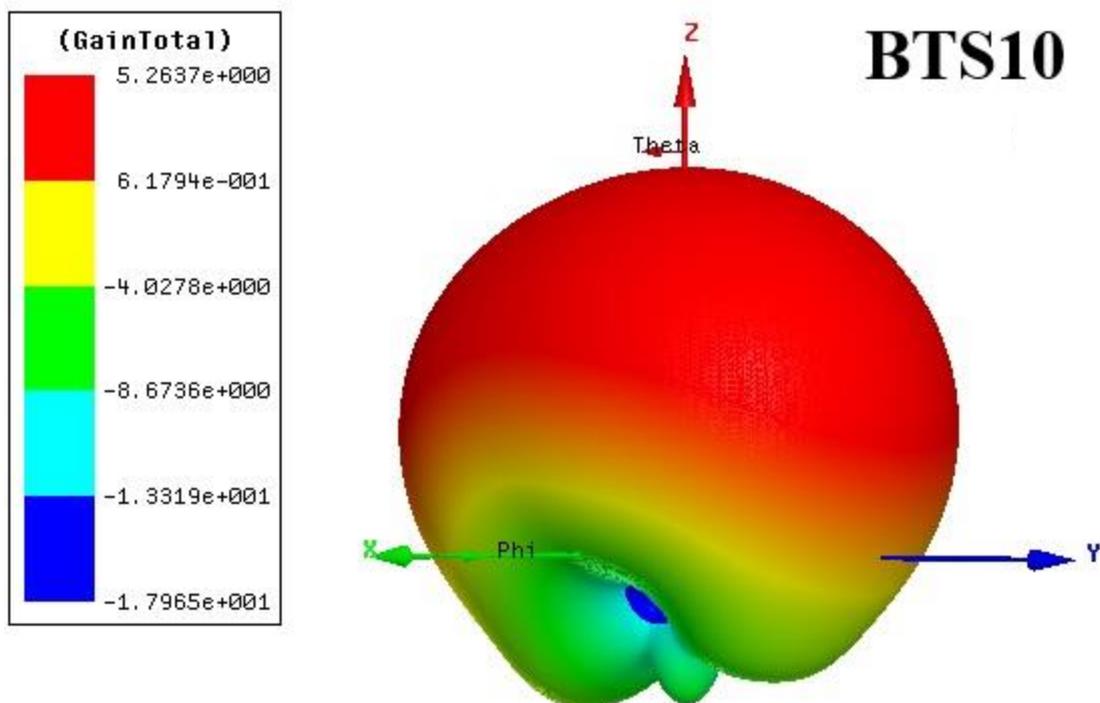
As Figuras 78 – 82 apresentam os diagramas de radiação 3D para o ganho de todas as amostras. De acordo com a figura foi possível observar que as amostras operando no modo  $HE_{118}$  como DRA apresentaram ganhos decrescentes à medida que aumentamos a concentração de  $TiO_2$ , portanto o ganho variou de 6,22 dBi (BTS) a 4,91 dBi (BTS40). Porém, este fato pode ser justificado pelo aumento da permissividade dielétrica relativa, e pela redução da magnitude do campo elétrico (irradiado perpendicularmente ao plano de terra), o que conseqüentemente diminui a intensidade da radiação, a diretividade e o ganho da antena fato este corroborado com as Equações (89), (90) e (95) (Balanis, 2016).

Figura 78 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS.



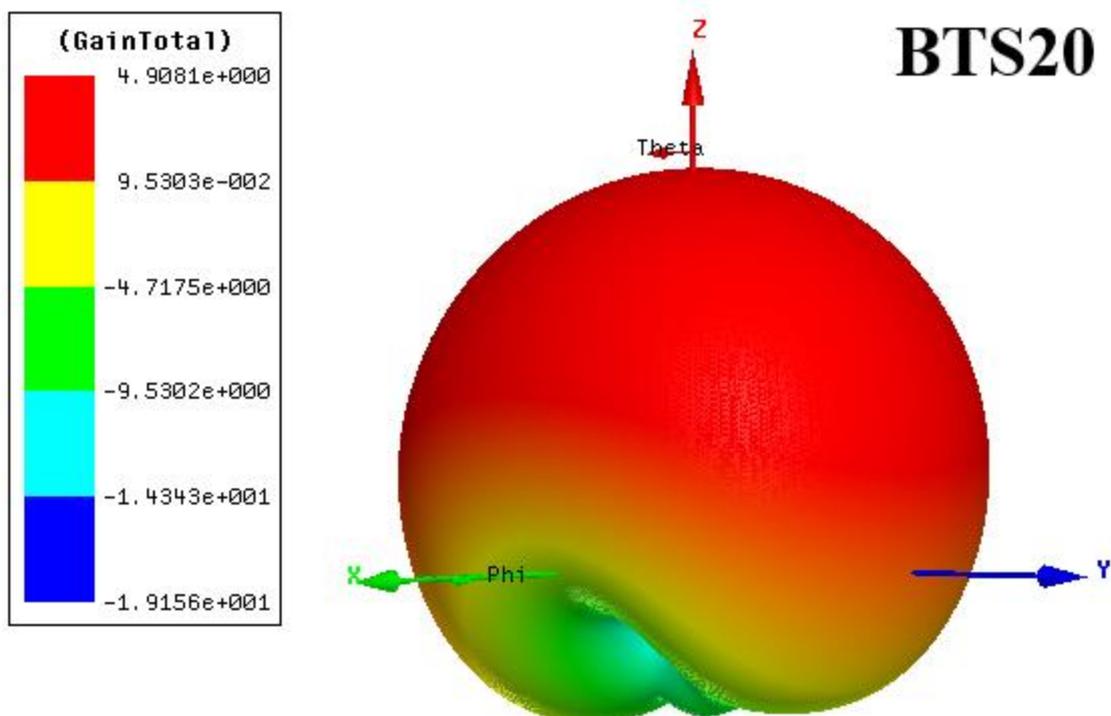
Fonte: próprio autor.

Figura 79 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS10.



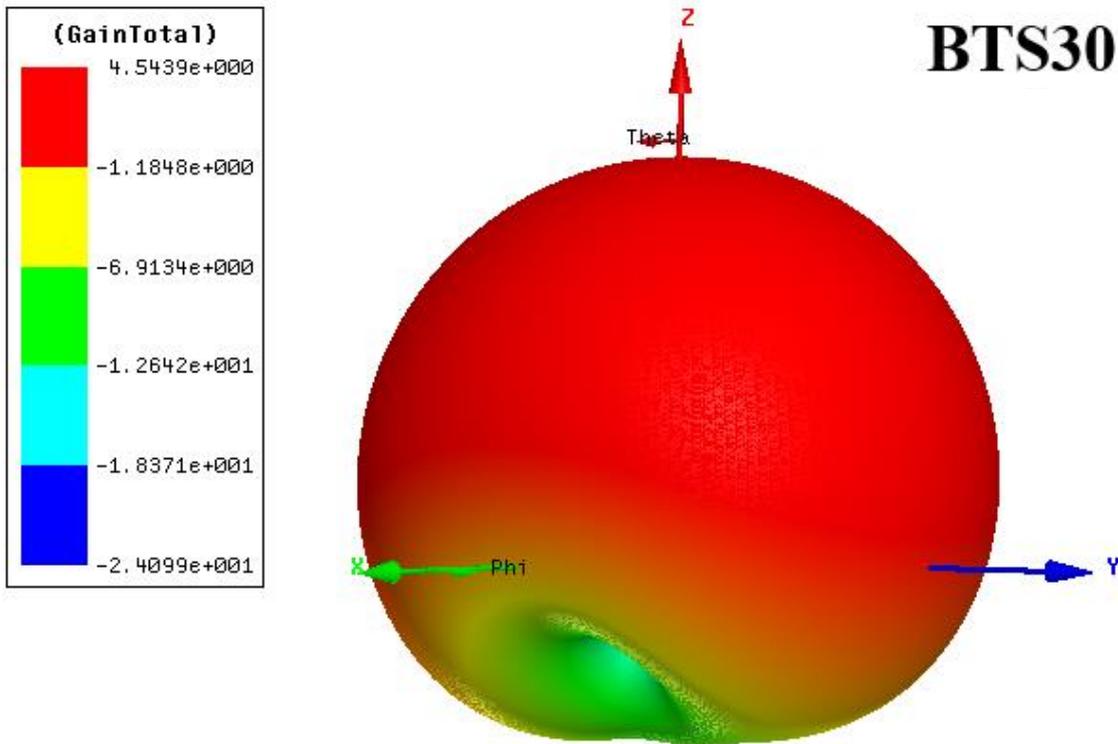
Fonte: próprio autor.

Figura 80 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS20.



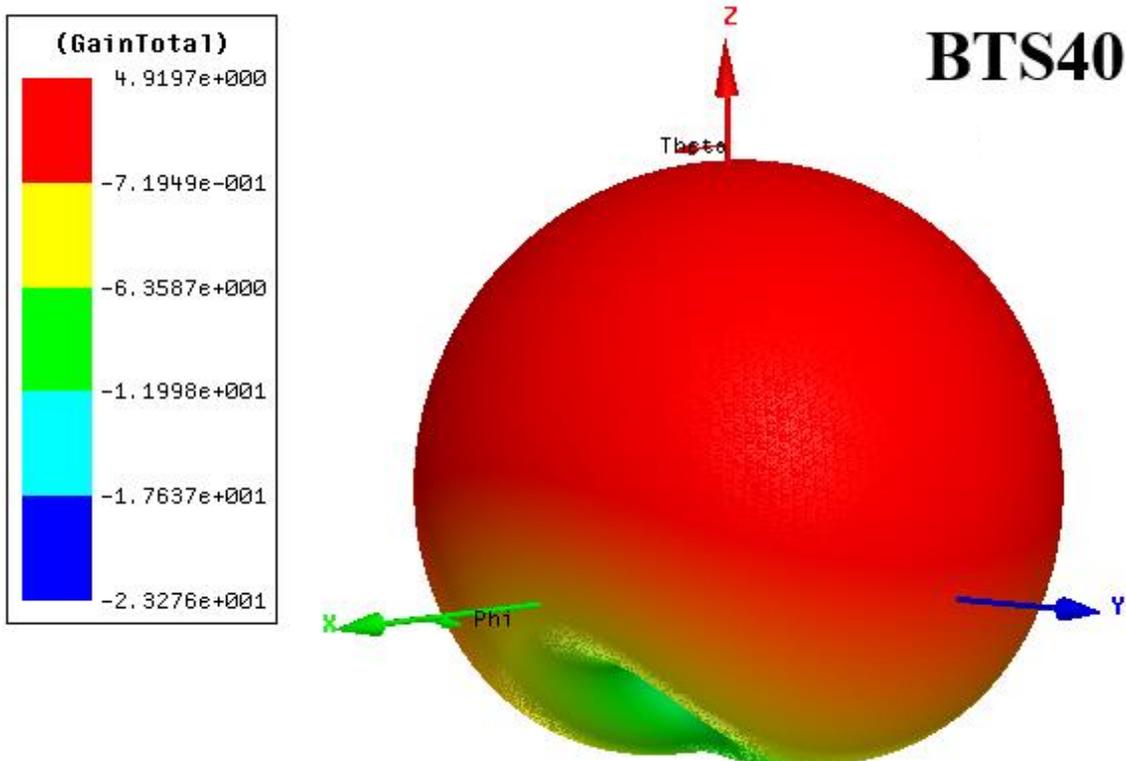
Fonte: próprio autor.

Figura 81 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS30.



Fonte: próprio autor.

Figura 82 – Diagrama de radiação Ganho3D obtido para a antena monopolo investigada: BTS40.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 8 apresenta as dimensões, diretividade, ganho, coeficiente de reflexão ( $\Gamma$ ), razão de onda estacionária (VSWR), coeficiente de reflexão de energia ( $\Gamma_{pwr}$ ), coeficiente de transmissão de energia ( $T_{pwr}$ ) e eficiência de radiação (Eff) dos DRAs analisados.

Tabela 8 – Parâmetros operacionais do DRA determinados pela simulação no HFSS.

| Amostras | D<br>(mm) | H<br>(mm) | Direc.<br>(dBi) | Gain<br>(dBi) | $\Gamma$ | VSWR   | $\Gamma_{pwr}$ | $T_{pwr}$ | Eff.<br>(%) |
|----------|-----------|-----------|-----------------|---------------|----------|--------|----------------|-----------|-------------|
| BTS      | 12,75     | 9,84      | 6,34            | 6,22          | 0,01692  | 1,0344 | 0,00028        | 0,9997    | 97,19       |
| BTS10    | 13,43     | 7,77      | 6,16            | 5,26          | 0,01451  | 1,0294 | 0,00021        | 0,9997    | 81,29       |
| BTS20    | 13,61     | 7,75      | 5,61            | 4,90          | 0,01515  | 1,0307 | 0,00022        | 0,9997    | 84,89       |
| BTS30    | 13,82     | 9,42      | 4,70            | 4,54          | 0,00980  | 1,0197 | 0,00009        | 0,9999    | 96,43       |
| BTS40    | 13,59     | 8,62      | 4,95            | 4,91          | 0,02245  | 1,0459 | 0,00050        | 0,9994    | 99,11       |

Fonte: elaborada pelo autor.

Segundo a tabela é possível observar que as amostras apresentaram uma variação na diretividade entre 4,70 e 6,34 dBi, e no ganho de 4,54 a 6,22 dBi. O menor valor obtido para o coeficiente de reflexão foi o da amostra BTS30 ( $\Gamma = 0,0098$ ), e consequentemente esta amostra apresentou valor numérico mais próximo de 1 para a razão de onda estacionária (VSWR = 1,0197) implicando que grande parte da energia é transmitida, e pouca dessa energia é perdida pela reflexão. Vale destacar que altos valores de VSWR são indesejáveis para aplicações em circuitos elétricos, pois um valor muito acima de 1 pressupõe que a impedância varia com a mudança de frequência em qualquer ponto ao longo da linha de transmissão afetando de forma crítica a transmissão da onda eletromagnética (Stuzman; Thiele, 2012).

O coeficiente de reflexão de energia ( $\Gamma_{pwr}$ ) indica a perda de energia por reflexão. Observa-se que todas as amostras possuem valores muito próximos de zero, da ordem de  $10^{-4}$ , enquanto a amostra BTS30 apresenta o menor valor ( $\Gamma_{pwr} = 9 \cdot 10^{-5}$ ). Já o coeficiente de transmissão de potência ( $T_{pwr}$ ) indica quanta potência é transmitida em função do descasamento da linha de transmissão (Chang, 2000; Poole; Darwazeh, 2015; Pozar, 2011; Stuzman; Thiele, 2012), ou seja, quanto mais próximo esse valor estiver de 1, maior será a transmissão de energia e menor será o valor perda devido à incompatibilidade de impedância. Todas as amostras apresentam excelentes resultados com valores muito próximos de 1, corroborando a análise dos parâmetros anteriores.

E por fim, é possível destacar que a eficiência de radiação está acima de 80% para todas as amostras, ressalta-se BTS e BTS30 que apresentaram eficiências acima de 96%, entretanto a maior eficiência de radiação foi obtida na amostra BTS40 com valor um

pouco acima de 99%. Os valores obtidos neste trabalho são próximos ou superiores aos apresentados na literatura por outras cerâmicas utilizadas na fabricação de DRAs (Azevedo et al., 2021; Guo et al., 2020; Haydoura et al., 2021, Wu et al., 2022). Assim, as amostras BTS30 e BTS40 merecem menção especial porque apresentaram a maior permissividade dielétrica e os melhores resultados de tangente de perda. Porém, a amostra BTS30 apresentou valor mais próximo da faixa exigida ( $-10 < \tau_f < +10$  ppm/°C) para o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância, menor perda de retorno ( $S_{11} = -40,17$  dB), menor valor do coeficiente de reflexão de energia ( $\Gamma_{pwr}$ ) e, consequentemente, o maior valor do coeficiente de transmissão de energia ( $T_{pwr}$ ).

De acordo com os resultados obtidos, é possível inferir que as amostras podem operar na banda C em dispositivos eletrônicos, satélites geoestacionários (GEO), dispositivos Wi-Fi, sistemas de radar meteorológico e/ou sistemas de rádio terrestre (Balanis, 2016; Chang, 2004; Liu et. al., 2022).

## 7 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o estudo das propriedades elétricas da matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  com adições em massa de  $\text{TiO}_2$  na região de radiofrequência e micro-ondas. A obtenção e confirmação das fases foi realizada através da difração de raios - X (DRX) e refinamento de Rietveld. A fase pura  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  foi obtida e apresentou boa concordância com o registro cristalográfico ICSD nº 15715, não foram detectados picos referente aos reagentes precursores ou fases espúrias. Entretanto, os compósitos (BTS10, BTS20, BTS30, BTS40) demonstraram a formação da fase  $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{7/9}\text{Si}_{2/9})_9\text{O}_{20}$  (BTSO), além de resíduos de  $\text{TiO}_2$  (apenas em BTS30 e BTS40).

A densidade relativa das amostras foi obtida através da técnica de picnometria e todas as amostras apresentaram valores de densificação acima de 90%. A análise microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou uma microestrutura com grãos de tamanhos variados e limites bem definidos, onde a mudança na morfologia dos compósitos pode ser explicada pelas diferentes fases presentes em esses materiais.

O estudo das propriedades elétricas na região de radiofrequência foi realizado através da Espectroscopia de Impedância. Neste estudo foi observado que a permissividade relativa dielétrica ( $\epsilon'$ ) apresentou valores colossais para as amostras BTS10 (X=10%) e BTS20 (X=20%) em temperatura ambiente. De acordo com as análises de permissividade dielétrica e impedâncias é válido inferir que os efeitos de relaxação observados nas amostras podem ter sido causados pelo mecanismo de Maxwell-Wagner.

Para estudar os efeitos de grãos, contornos de grãos e eletrodos foi utilizado o diagrama de Nyquist. Os resultados obtidos foram modelados através de circuito equivalente de duas associações R-CPE. Foi observado que o efeito dos grãos em todas as amostras está associado a distorção de capacitância causada pelo acúmulo/distribuição de portadores de carga ou pela rugosidade da superfície do eletrodo, enquanto que os contornos de grão apresentam efeitos de difusão com desvios da segunda lei de Fick. Desta forma, é possível afirmar que todas as amostras apresentaram grãos (380 ° - 460 °C) com caráter condutivo. Já os contornos de grãos são resistivos para todos os compósitos na faixa de temperatura estudada, enquanto que a amostra BTS apresentou um comportamento condutivo na temperatura de 380 ° - 400 °C, e resistivo nas demais temperaturas.

O efeito da condutividade em diferentes temperaturas foi estudado demonstrando um platô típico que indica a presença de condutividade DC, porém à medida que a

frequência cresce as curvas de condutividade mostram um caráter dispersivo indicando um comportamento de condução AC. O aumento da condutividade com a variação da temperatura confirma o processo ativado termicamente. A energia de ativação foi calculada e apresentou valores decrescentes, ou seja, conforme aumenta a adição de  $\text{TiO}_2$  nas amostras a energia de ativação diminui ficando na faixa de 0,56 – 1,67 eV. Este fato pode ser explicado devido ao aparecimento das fases BTSO e  $\text{TiO}_2$ .

Foi realizado o estudo do coeficiente de capacitância de temperatura (TCC) e a amostra BTS30 apresentou o valor mais próximo da faixa para aplicações em componentes capacitivos.

Em relação as medidas elétricas na região de micro-ondas as amostras apresentaram um coeficiente de temperatura de frequência ressonante ( $\tau_f$ ) variando entre  $-47,00 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  até  $+16,58 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  indicando que a adição de  $\text{TiO}_2$  contribuiu para o aumento gradual deste parâmetro. E nesta análise se destaca o compósito BTS30 apresentou valor mais próximo de zero ( $-8,41 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ), dentro da faixa requerida para aplicações em circuitos de micro-ondas.

O método Hakki-Coleman revelou que a permissividade dielétrica das amostras aumentou, e a tangente de perda diminuiu. A simulação numérica mostrou que todas as amostras tiveram uma perda de retorno ( $S_{11}$ ) inferior a  $-10 \text{ dB}$ , o valor necessário para operação como DRA.

As amostras apresentaram uma diretividade variando de 4,70 dBi a 6,34 dBi, ganho entre 4,54 dBi e 6,22 dBi, largura de banda de 180 MHz a 445 MHz e eficiência de radiação acima de 80%. Os valores VSWR e  $T_{pwr}$  de todas as amostras são muito próximos para 1, enquanto o  $\Gamma_{pwr}$  está próximo de zero, indicando que grande parte da energia está sendo transmitida. Os resultados apresentados pelos compostos BTS- $\text{TiO}_2$  sugerem a possibilidade de a aplicação desses materiais em circuitos micro-ondas que atuam na banda C.

## 8. PERSPECTIVAS FUTURAS

1. Produzir novos compósitos cerâmicos a partir da adição de  $\text{CaTiO}_3$  (CTO) em massa à matriz  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS).
2. Obtenção e confirmação das fases via de Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
3. Analisar as propriedades dielétricas dos compósitos na região de radiofrequência e micro-ondas com adições de CTO com o intuito de otimizar  $\epsilon_r$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $\tau_f$ .
4. Estudar o comportamento dos compósitos como antena ressoadora dielétrica (DRA) através de medidas experimentais e simulações computacionais;
5. Sintetizar a matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS) através da reação do estado sólido, em seguida dopá-la com íons terra-raras (BTS:  $\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ );
6. Identificar e determinar as aplicações ópticas do BTS a partir dos resultados obtidos tanto na luminescência *upconversion* quanto na luminescência de longa vida (LLP).

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, E. E.; MANN, M.; KOLIS, J. W. Hydrothermal synthesis of compounds in the fresnoite mineral family ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 5, p. 1257–1262, 2011.
- ABREU, R. F. et al. Microwave Dielectric Properties Study of the  $\text{La}_2\text{O}_3$  Additions on the  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  Matrix. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 2, p. 1196–1206, 18 fev. 2019.
- ABREU, R. F. et al. Dielectric characterisation and numerical investigation of  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  composites for applications in microwave range. **Journal of Electromagnetic Waves and Applications**, v. 34, n. 12, p. 1705–1718, 12 ago. 2020.
- ABREU, R. F. et al. Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) for microwave applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 6, p. 7034–7048, 15 mar. 2021.
- ABREU, R. F. et al. Evaluation of the  $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  ceramic matrix for radiofrequency and microwave applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 5, p. 457, 4 fev. 2023a.
- ABREU, R. F. et al. Enhanced Microwave Dielectric Properties of the  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  Ceramic by the Addition of  $\text{TiO}_2$ . **Journal of Electronic Materials**, v. 52, n. 12, p. 8050–8064, 25 dez. 2023b.
- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric behavior of manganese titanate in the paraelectric phase. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, 2015a.
- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, Ferroelectric, and Electrical Properties of  $\text{NiTiO}_3$  Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, 2015b.
- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Development of ilmenite-type electronic material  $\text{CdTiO}_3$  for devices. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 22, n. 6, p. 3521–3528, dez. 2015c.
- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and electrical characteristics of  $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ . **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 380, n. 31–32, p. 2437–2444, 2016.
- ALFORS, J. T. et al. **Seven new barium minerals from eastern fresno county, California**. [s.l: s.n.]. v. 50
- AZEVEDO, L. O. et al. Design and characterization study of  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{CaTiO}_3$  composites at microwave frequencies and their applications as dielectric resonator

- antennas. **Ceramics International**, v. 47, n. 23, p. 33232–33241, 2021.
- BALANIS, C. A. **Modern Antenna Handbook**. [s.l.] Wiley, 2011.
- BALANIS, C. A. **ADVANCED ENGINEERING ELECTROMAGNETICS**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory: Analysis and Design**. 4th. ed. [s.l.] Wiley, 2016.
- BARBAR, S. K.; ROY, M. Structural and vibrational studies of Ca-doped Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramics. **Journal of Molecular Structure**, v. 1024, p. 132–135, set. 2012.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. 3. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Impedance spectroscopy study of NaBa<sub>2</sub>V<sub>5</sub>O<sub>15</sub> ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, n. 1–2, p. 226–232, 2007.
- CAO, S. et al. The growth and thermal, electrical properties characterization of Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> piezoelectric crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 451, p. 207–213, out. 2016.
- CHANG, K. **RF and Microwave Wireless Systems**. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- CHEN, L. F. et al. **Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization**. [s.l.] Wiley, 2004.
- COHN, S. B. Microwave Bandpass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 16, n. 4, p. 218–227, abr. 1968.
- COLARES, D. DA M. et al. Improving the microwave dielectric properties of BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> with the addition of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Electromagnetic Waves and Applications**, p. 1–11, 24 ago. 2021.
- COURTNEY, W. E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 18, n. 8, p. 476–485, ago. 1970.
- DO NASCIMENTO, J. P. C. et al. Effect of (Pr-Yb) Co-doping on the Luminescence and Dielectric Behaviour of LaNbO<sub>4</sub> Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 10, p. 6016–6023, 27 out. 2020.
- FUNKE, K. Jump relaxation in solid electrolytes. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 111–195, jan. 1993.
- GUO, H. H. et al. Design of a High-Efficiency and -Gain Antenna Using Novel Low-

- Loss, Temperature-Stable  $\text{Li}_2\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  Microwave Dielectric Ceramics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 1, p. 912–923, 2021.
- HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 8, n. 4, p. 402–410, jul. 1960.
- HAMZAWY, E. M. A.; MORSI, R. M. M.; MARGHA, F. H. Dielectric properties of the sintered nano- and micro-sized fresnoite without/with strontium titanate phase. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 2, p. 1252–1258, 7 fev. 2015.
- HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v. 8, n. C, p. 161–210, jan. 1967.
- HAYDOURA, M. et al. Perovskite  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  ceramics: From dielectric characterization to dielectric resonator antenna applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 872, p. 159728, 2021.
- HUMERA, N. et al. Colossal dielectric constant and ferroelectric investigation of  $\text{BaTiO}_3$  nano-ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2020.
- IDREES, M. et al. Origin of colossal dielectric response in  $\text{LaFeO}_3$ . **Acta Materialia**, 2011.
- JIANG, C. et al. Thermal expansion and electro-elastic features of  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  high temperature piezoelectric crystal. **Crystals**, v. 9, n. 1, 2019.
- JIANG, C. et al. High-temperature Vibration Sensor Based on  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  Piezoelectric Crystal with Ultra-Stable Sensing Performance up to  $650^\circ\text{C}$ . **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, 2021.
- JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, p. R57–R70, 21 jul. 1999.
- KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators**. Second Edition. [s.l.] Noble Publishing Corporation Atlanta, 1998.
- KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**. [s.l.] Elsevier Science, 2004.
- KARTHIK, C.; VARMA, K. B. R. Dielectric and AC conductivity behavior of  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 12, p. 2437–2441, 2006.
- KEYROUZ, S.; CARATELLI, D. Dielectric Resonator Antennas: Basic Concepts, Design Guidelines, and Recent Developments at Millimeter-Wave Frequencies. **International Journal of Antennas and Propagation**, v. 2016, p. 1–20, 2016.

- KIANG, J.-F. **Novel Technologies for Microwave and Millimeter — Wave Applications**. Boston, MA: Springer US, 2004.
- KISHK, A. A. et al. Effect of air gap on cylindrical dielectric resonator antenna operating in TM<sub>01</sub> mode. **Electronics Letters**, v. 30, n. 2, p. 97–98, 20 jan. 1994.
- KUSHVAHA, D. K.; TIWARI, B.; ROUT, S. K. Enhancement of electrical energy storage ability by controlling grain size of polycrystalline BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> for high density capacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 829, p. 154573, jul. 2020.
- LASIA, A. **Electrochemical impedance spectroscopy and its applications**. [s.l: s.n.].
- LIU, B. et al. Cold sintering assisted CaF<sub>2</sub> microwave dielectric ceramics for C-band antenna applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 13, p. 5698–5704, 2022.
- LONG, S.; MCALLISTER, M.; LIANG SHEN. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 31, n. 3, p. 406–412, maio 1983.
- LUNKENHEIMER, P. et al. Origin of apparent colossal dielectric constants. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2002.
- MAHATO, D. K.; DUTTA, A.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation in double perovskite oxide, Ho<sub>2</sub>CdTiO<sub>6</sub>. **Bulletin of Materials Science**, 2011.
- MOORE, P. B.; LOUISNATHAN, J. Fresnoite: Unusual Titanium Coordination. **Science**, v. 156, p. 1361–1362, 1967.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- NOBREGA, F. A. C. et al. Influence of the addition of CaTiO<sub>3</sub> on the microwave dielectric properties of the BaMoO<sub>4</sub> matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 289, n. May, p. 126478, set. 2022.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica 3-Eletromagnetismo**. [s.l.] Editora Edgard Blucher LTDA, 1997.
- OKAYA, A.; BARASH, L. The Dielectric Microwave Resonator. **Proceedings of the IRE**, v. 50, n. 10, p. 2081–2092, out. 1962.
- PANDEY, R. K. (ED.). **Fundamentals of Electroceramics**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2019.
- PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Universidade de Michigan: Artech House, 2007.
- POOLE, C.; DARWAZEH, I. **Microwave Active Circuit Analysis and Design**. 1st. ed.

[s.l.] Academic Press, 2015.

POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. 4th. ed. [s.l.] Wiley, 2011.

PUROHIT, V.; PADHEE, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and impedance spectroscopy of Bi(Ca<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramic. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3993–3999, mar. 2018.

REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. [s.l: s.n.].

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

ROSE, A. et al. Analysis on the influence of ZnO addition on microwave dielectric properties of Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> ceramics. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 6, p. 259, 9 dez. 2019.

ROUT, J. et al. Structural, Dielectric, and Electrical Properties of BiFeWO<sub>6</sub> Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, v. 43, n. 3, p. 732–739, 20 mar. 2014.

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

SAHU, M. et al. Investigations of thermophysico-chemical properties of Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (s) and Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (s). **Thermochemica Acta**, v. 663, p. 215–226, maio 2018.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. San Diego - USA: Elsevier Science, 2010.

SHEN, C. et al. Optical properties of the fresnoite Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> single crystal. **Crystals**, 2017.

SHI, Q. et al. Low temperature heat capacity study of Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 72, p. 77–84, maio 2014.

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

SILVA, M. A. S.; OLIVEIRA, R. G. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric and microwave properties of common sintering aids for the manufacture of thermally stable ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 16, p. 20446–20450, nov. 2019.

STUTZMAN, W. L.; THIELE, G. A. **Antenna Theory and Design**. 3<sup>a</sup> ed. [s.l.] Wiley, 2012.

SUN, J. et al. Colossal dielectric behavior and dielectric anomalies in Sr<sub>2</sub>TiCrO<sub>6</sub>

- ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 8, p. 6323–6331, 8 abr. 2019.
- VADIM F. LVOVICHWILEY, A. J. **Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- WANG, Y. et al. Colossal Permittivity Materials as Superior Dielectrics for Diverse Applications. **Advanced Functional Materials**, p. 1808118, 12 abr. 2019.
- WANG, Z. et al. Effect of electric field on the microstructure and electrical properties of (In + Ta) co-doped TiO<sub>2</sub> colossal dielectric ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 9, p. 6283–6293, 31 mar. 2022.
- WEBER, S. et al. Structural features of the A<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A -Ba and Pb) compounds. **Journal of Advanced Dielectrics**, 2020.
- WU, F. F. et al. Design of a Sub-6 GHz Dielectric Resonator Antenna with Novel Temperature-Stabilized (Sm<sub>1-x</sub>Bix)NbO<sub>4</sub> (x = 0-0.15) Microwave Dielectric Ceramics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 5, p. 7030–7038, 2022.
- WU, J.-M.; WANG, H.-W. Factors Affecting the Formation of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 10, p. 869–875, out. 1988.
- YIN, C. et al. A low-firing melilite ceramic Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and compositional modulation on microwave dielectric properties through Mg substitution. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 10, n. 1, p. 108–119, 25 fev. 2021.
- YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. London: Springer London, 2010.
- ZHENG, J. et al. Colossal dielectric response in erbium iron garnet ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 1, p. 290–298, 27 jan. 2021.

**PRODUÇÃO CIENTÍFICA****ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICO INTERNACIONAL**

R. F. Abreu , S. O. Saturno , J. P. C. do Nascimento , E. O. Sancho , J. E. V. de Moraes , J. C. Sales , D. X. Gouveia , H. D. de Andrade , I. S. Queiroz Júnior & A. S. B. Sombra (2020) Dielectric characterisation and numerical investigation of SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites for applications in microwave range, **Journal of Electromagnetic Waves and Applications**, 34:12, 1705-1718, DOI: [10.1080/09205071.2020.1787231](https://doi.org/10.1080/09205071.2020.1787231)

Abreu, T. O., Abreu, R. F., do Carmo, F. F., de Sousa, W. V., Barros, H. D. O., de Moraes, J. E., ... & Sombra, A. S. (2021). A novel ceramic matrix composite based on YNbO<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> for microwave applications. **Ceramics International**, 47(11), 15424-15432. [doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.108](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.108)

ABREU, R. F. et al. Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate (Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) for microwave applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, p. 7034-7048, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05414-7>

D. da M. Colares, R. F. Abreu, F. R. Silva, T. O. Abreu, F. A. C. Nobrega, D. B. Freitas, J. P. C. do Nascimento, F. G. S. Oliveira, I. F. Vasconcelos, A. Ghosh, S. J. T. Vasconcelos, J. C. Sales, R. S. Silva & A. S. B. Sombra (2021) Improving the microwave dielectric properties of BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> with the addition of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Journal of Electromagnetic Waves and Applications**, 36:3, 321-331, DOI: [10.1080/09205071.2021.1968958](https://doi.org/10.1080/09205071.2021.1968958)

Nobrega, F. A. C., Abreu, R. F., Colares, D. D. M., Silva, M. A. S., do Carmo, F. F., Abreu, T. O., ... & Sombra, A. S. B. (2022). Influence of the addition of CaTiO<sub>3</sub> on the microwave dielectric properties of the BaMoO<sub>4</sub> matrix. **Materials Chemistry and Physics**, 289, 126478. [doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126478](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126478)

ABREU a, R. F. et al. Evaluation of the Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramic matrix for radiofrequency and microwave applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 5, p. 457, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-09925-3>

ABREU b, R. F. et al. Enhanced Microwave Dielectric Properties of the Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Ceramic by the Addition of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Electronic Materials**, p. 1-15, 2023.

<https://doi.org/10.1007/s11664-023-10718-x>

Nogueira, F. E. A., Abreu, T. O., Martins, V. C., Abreu, R. F., do Carmo, F. F., do Nascimento, J. P. C., ... & Sombra, A. S. B. (2023). Evaluation of the Dielectric Properties of CaMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Composites for Microwave Applications Under Temperature Variation. **Journal of Electronic Materials**, 52(4), 2843-2851.

<https://doi.org/10.1007/s11664-023-10248-6>

ABREU, R. F. et al. Study of electrical properties with temperature variation by complex impedance spectroscopy (CIS) and effects on the Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-TiO<sub>2</sub> matrix. **Applied Physics A**, v. 130, n. 2, p. 1-11, 2024.

<https://doi.org/10.1007/s00339-024-07295-z>

# ANEXO A - DIELECTRIC CHARACTERISATION AND NUMERICAL INVESTIGATION OF $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Bi}_2\text{O}_3$ COMPOSITES FOR APPLICATIONS IN MICROWAVE RANGE, JOURNAL OF ELECTROMAGNETIC WAVES AND APPLICATIONS.

JOURNAL OF ELECTROMAGNETIC WAVES AND APPLICATIONS  
<https://doi.org/10.1080/09205071.2020.1787231>



## Dielectric characterisation and numerical investigation of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composites for applications in microwave range

R. F. Abreu<sup>a,b</sup>, S. O. Saturno<sup>a,b</sup>, J. P. C. do Nascimento<sup>b,c</sup>, E. O. Sancho<sup>d</sup>, J. E. V. de Morais<sup>b</sup>, J. C. Sales<sup>b,e</sup>, D. X. Gouveia<sup>b,c</sup>, H. D. de Andrade<sup>f</sup>, I. S. Queiroz Júnior<sup>f</sup> and A. S. B. Sombra<sup>b,f</sup>

<sup>a</sup>Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Brazil; <sup>b</sup>Physics Department, LOCEM–Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Brazil; <sup>c</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil; <sup>d</sup>Department of Mechanical Engineering, University of Fortaleza – UNIFOR, Fortaleza, Brazil; <sup>e</sup>Departamento de Engenharia Civil, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Estadual do Vale do Acaraú, Sobral, Brazil; <sup>f</sup>Federal University of Semi-arid Region, UFERSA, Mossoró, Brazil

### ABSTRACT

We present a study of the dielectric properties and behaviour of dielectric resonator antennas (DRAs) based on  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN)- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  composites. X-ray diffraction is used for structural characterisation of the samples and it indicates the formation of a new phase after the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) is measured and the results demonstrate that the increment of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  improves the thermal stability of the composites from  $-345.62$  to  $-235.02$  ppm/ $^\circ\text{C}$ . For the dielectric properties, it is observed that  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  additions cause the formation of new phases, which present higher dielectric  $\epsilon'$  than SBN. Our numerical simulations show that the materials operate as DRAs and that SBN- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  composites could be potential candidates for DRAs operating in the S band.

### ARTICLE HISTORY

Received 29 December 2019  
 Accepted 19 June 2020

### KEYWORDS

$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ; microwaves;  
 solid-state reaction; dielectric  
 resonator antennas

## 1. Introduction

Recent progress in microwave telecommunications, satellite broadcasting and intelligent transport systems has resulted in an increase in the demand for low loss dielectric resonators with dielectric properties capable of operating in the microwave range [1–6]. The challenges surrounding communication systems technology involve research in various areas of knowledge to meet the demands of the rapidly expanding consumer market. Thus, it is necessary to constantly search for new materials that provide the improvement of these and other technologies, with in-depth studies in the microwave area. In this context,

**CONTACT** R. F. Abreu ✉ [roterdan.fernandes@gmail.com](mailto:roterdan.fernandes@gmail.com) 📧 Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil; Physics Department, LOCEM–Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará 60455-760, Brazil

# ANEXO B - IMPROVING THE MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ WITH THE ADDITION OF $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , JOURNAL OF ELECTROMAGNETIC WAVES AND APPLICATIONS.

JOURNAL OF ELECTROMAGNETIC WAVES AND APPLICATIONS  
2022, VOL. 36, NO. 3, 321–331  
<https://doi.org/10.1080/09205071.2021.1968958>



## Improving the microwave dielectric properties of $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ with the addition of $\text{Bi}_2\text{O}_3$

D. da M. Colares <sup>a,b</sup>, R. F. Abreu <sup>a,b</sup>, F. R. Silva <sup>d</sup>, T. O. Abreu <sup>b,c</sup>,  
F. A. C. Nobrega <sup>b,c</sup>, D. B. Freitas<sup>a,b</sup>, J. P. C. do Nascimento<sup>b,d</sup>, F. G. S. Oliveira<sup>e</sup>,  
I. F. Vasconcelos<sup>e</sup>, A. Ghosh<sup>f</sup>, S. J. T. Vasconcelos<sup>c,d</sup>, J. C. Sales <sup>g</sup>, R. S. Silva<sup>h</sup> and  
A. S. B. Sombra <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Brazil; <sup>b</sup>LOCEM-Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PICI, Fortaleza, Ceará, Brazil; <sup>c</sup>Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Brazil; <sup>d</sup>Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Brazil; <sup>e</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Technology Center, Federal University of Ceará Campus do Pici, Fortaleza, Brazil; <sup>f</sup>LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analítica, Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, Brazil; <sup>g</sup>Department of Civil Engineering, State University of Vale do Acaraú, Center for Exact Sciences and Technology; <sup>h</sup>Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, Sao Cristóvão, SE, Brazil

### ABSTRACT

In this work, the influence of the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the dielectric properties in the microwave range of  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  (BCTFO) ceramic matrix and its potential application as a dielectric resonator antenna are analysed. X-ray diffraction shows that a reaction between BCTFO and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  occurs that results in the formation of new crystalline phases. The morphology of the samples is studied by field-emission scanning electron microscopy and demonstrates a dependence of the grain size on the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content. From the Mössbauer spectroscopic analysis, it is found that the  $\text{Fe}^{3+}$  ions replace the  $\text{Ti}^{4+}$  in the crystalline structure. The addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  also reduces the dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ), dielectric loss ( $\tan \delta$ ) and the coefficient of the resonance frequency ( $\tau_f$ ) values. Finally, numerical simulations are carried out in order to obtain the antenna parameters and they demonstrate that BCTFO could be a potential candidate for devices operating in the S-band.

### ARTICLE HISTORY

Received 27 January 2021  
Accepted 12 August 2021

### KEYWORDS

$\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  (BCTFO);  
antennas; microwave;  
composite; dielectric  
resonator antenna (DRA)

## 1. Introduction

Electroceramic materials are known to exhibit interesting physical properties, such as electro-optical, acoustic-optical and non-linear dielectric effects, superconductivity and magnetism, which allow them to be applied in a wide range of applications. In particular, the dielectric properties of electroceramics, such as high permittivity and low losses, are crucial because they enable reductions in the size and cost of electronic components.

**CONTACT** R. F. Abreu [roterdan.fernandes@gmail.com](mailto:roterdan.fernandes@gmail.com) Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, 60755-640

© 2021 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

# ANEXO C - A NOVEL CERAMIC MATRIX COMPOSITE BASED ON YNbO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> FOR MICROWAVE APPLICATIONS. CERAMICS INTERNATIONAL.



## A novel ceramic matrix composite based on YNbO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> for microwave applications

Tallison O. Abreu<sup>a,c,\*</sup>, Roterdan F. Abreu<sup>c,d</sup>, Felipe F. do Carmo<sup>a,c</sup>, Wellington V. de Sousa<sup>a,c,e</sup>, Helenilson de O. Barros<sup>a,c</sup>, José E.V. de Morais<sup>c</sup>, João P.C. do Nascimento<sup>b,c</sup>, Marcelo A. S. da Silva<sup>c</sup>, Sergei Trukhanov<sup>f,g,h</sup>, Alex Trukhanov<sup>f,g,h</sup>, Larissa Panina<sup>f,i</sup>, Charanjeet Singh<sup>j</sup>, Antonio S.B. Sombra<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará (UFC), Brazil

<sup>b</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, PPGET, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>c</sup> Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia dos Materiais (LOCEM), Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>d</sup> Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, 60755-640, Brazil

<sup>e</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Aracati, CE, Brazil

<sup>f</sup> National University of Science and Technology "MISIS", Leninskii Av., 4, Moscow, 4119049, Russia

<sup>g</sup> South Ural State University, Lenin Av., 76, Chelyabinsk, 454080, Russia

<sup>h</sup> Scientific and Practical Materials Research Center of the NAS of Belarus, P. Brovki Str., 19, Minsk, 220072, Belarus

<sup>i</sup> Institute of Physics, Mathematics & IT, Immanuel Kant Baltic Federal University, A. Nevskiy Str., 14, Kaliningrad, 236041, Russia

<sup>j</sup> School of Electronics and Electrical Engineering, Lovely Professional University, Phagwara, India

### ARTICLE INFO

#### Keywords

YNbO<sub>4</sub>  
TiO<sub>2</sub>  
DRA  
Numerical simulation

### ABSTRACT

This work presents the dielectric properties of YNbO<sub>4</sub> (YNO)-TiO<sub>2</sub> composites in the microwave range. X-ray diffraction analysis demonstrates that the addition of TiO<sub>2</sub> to YNO results in the formation of a Y(Nb<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> phase. In the microwave range, the values of permittivity and dielectric loss did not present major changes with the increment of TiO<sub>2</sub>. Moreover, the addition of TiO<sub>2</sub> results in an improvement in the thermal stability of YNO, with YNO63 demonstrating a resonant frequency of  $-8.96 \text{ ppm} \cdot \text{C}^{-1}$ . We utilised numerical simulations to evaluate the behaviour of these materials as dielectric resonator antennae and it is found that they exhibit a reflection coefficient below  $-10 \text{ dB}$  at the resonant frequency, with a realised gain of  $4.94 - 5.76 \text{ dBi}$ , a bandwidth of  $665-1050 \text{ MHz}$  and a radiation efficiency above  $84\%$ . Our results indicate that YNO-TiO<sub>2</sub> composites are interesting candidates for microwave operating devices.

### 1. Introduction

Ceramics are attractive materials for electronic devices operating in the microwave and radiofrequency ranges due to their ability to modify their structure and when in combination with other materials, to improve their ferroelastic, photocatalytic, dielectric and optical properties [1–4]. YNbO<sub>4</sub> (YNO) belongs to a class of ternary oxides that include compounds with structures of the ANbO<sub>4</sub> type and it has a  $\beta$ -fergusonite structure at room temperature with a monoclinic crystalline system and point group C<sub>2h</sub>.

YNO undergoes a phase transition at  $800^\circ\text{C}$  to a scheelite-type structure with a tetragonal crystalline system and point group D<sub>4h</sub>, where the Nb<sup>5+</sup> cation is coordinated with oxygen in a distorted

tetrahedral system [5,6]. Fig. 1 shows the crystal structure of YNO.

When replacing the Y<sup>3+</sup> cation with trivalent lanthanide ions, the YNO ceramic matrix is widely reported in the literature as a phosphor in applications in the field of luminescent materials. However, there are few reports regarding the application of this ceramic matrix in devices that operate in certain frequency ranges, including the radiofrequency and microwave regions [7–9].

TiO<sub>2</sub> is a well-studied oxide due to its interesting characteristics, such as low dielectric loss and high dielectric permittivity [10,11]. This oxide can be found in three different crystalline systems: brookite, anatase and rutile. At  $700^\circ\text{C}$ , the brookite and anatase phases undergo an irreversible conversion to rutile. In certain oxidation states, TiO<sub>2</sub> can act as a semiconductor [12,13].

\* Corresponding author. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará (UFC), Brazil.  
E-mail address: tallisabreu@gmail.com (T.O. Abreu).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.108>

Received 16 November 2020; Received in revised form 3 February 2021; Accepted 10 February 2021

Available online 15 February 2021

0272-8842/© 2021 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

# ANEXO D - EVALUATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF THE BARIUM TITANIUM SILICATE ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) FOR MICROWAVE APPLICATIONS. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS.

*J Mater Sci: Mater Electron* (2021) 32:7034–7048



## Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) for microwave applications

R. F. Abreu<sup>1,4,\*</sup>, T. O. Abreu<sup>2,4</sup>, D. da M. Colares<sup>1,4</sup>, S. O. Saturno<sup>1,4</sup>, J. P. C. do Nascimento<sup>3,4,\*</sup> , F. A. C. Nobrega<sup>2</sup>, A. Ghosh<sup>6</sup>, S. J. T. Vasconcelos<sup>3,4</sup>, J. C. Sales<sup>5</sup>, H. D. de Andrade<sup>7</sup>, I. S. Queiroz Júnior<sup>7</sup>, and A. S. B. Sombra<sup>4,7</sup>

<sup>1</sup>Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE 60755-640, Brazil

<sup>2</sup>Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

<sup>3</sup>Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>4</sup>LOCEM - Telecommunications and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Campus Pici, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE 60455-760, Brazil

<sup>5</sup>Department of Civil Engineering, Center for Exact Sciences and Technology, State University of Vale do Acaraú, Sobral, CE, Brazil

<sup>6</sup>LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analítica, Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, CE 60440-554, Brazil

<sup>7</sup>Federal University of Semiárid Region, UFRSA, Mossoró, RN 59625-900, Brazil

Received: 2 December 2020

Accepted: 28 January 2021

Published online:

15 February 2021

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

### ABSTRACT

This work presents the dielectric properties of  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  in the Radiofrequency (RF) and Microwave (MW) regions. X-ray diffraction analysis showed that the material was obtained as a single-phase without the presence of spurious phases. Complex impedance spectroscopy demonstrated that there was no significant change of permittivity with temperature, whereas the dielectric loss was less than 1. Nyquist diagrams were modelled through an equivalent circuit using two associations of R-CPE related to the grain and the grain boundary effects. The MW analysis showed  $\epsilon'_r = 11.01$  and  $\tan \delta = 4.55 \times 10^{-2}$ , values that are close to the results obtained in the RF region. Moreover, the  $\tau_f$  value for  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  was equal to  $-47$  ppm/°C which is close to the values adequate for a microwave device application. The numerical simulation demonstrated the operation of the material as a Dielectric Resonator Antenna (DRA), where a reflection coefficient below  $-10$  dB, a realised gain of 6.739 dBi, a bandwidth of 452.96 MHz and a radiation efficiency around 100% were observed. The results indicate that  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  would be an interesting candidate in microwave operating devices in the C-band, as well as in devices operating in RF.

Address correspondence to E-mail: roterdan.fernandes@gmail.com; jpquimico3@gmail.com

 Springer

<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05414-7>

# ANEXO E - INFLUENCE OF THE ADDITION OF CaTiO<sub>3</sub> ON THE MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE BaMoO<sub>4</sub> MATRIX. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS.

Materials Chemistry and Physics 289 (2022) 126478



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)

## Influence of the addition of CaTiO<sub>3</sub> on the microwave dielectric properties of the BaMoO<sub>4</sub> matrix

F.A.C. Nobrega<sup>a,c,\*</sup>, R.F. Abreu<sup>b,c</sup>, D.da M. Colares<sup>b,c</sup>, M.A.S. Silva<sup>a,c</sup>, F.F. do Carmo<sup>a,c</sup>, T.O. Abreu<sup>a,c</sup>, J.P.C. do Nascimento<sup>c,d</sup>, J.C. Sales<sup>e</sup>, R.S. Silva<sup>f</sup>, J.C. Goes<sup>c</sup>, A.S.B. Sombra<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Brazil

<sup>b</sup> Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, 60755-640, Brazil

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

<sup>d</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>e</sup> State University of Vale do Acaraú, Center for Exact Sciences and Technology, Department of Civil Engineering, Brazil

<sup>f</sup> Group Funcional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

### HIGHLIGHTS

- BaMoO<sub>4</sub> – CaTiO<sub>3</sub> composites demonstrated thermal-stability in the microwave region.
- New LTCC materials were obtained based on BaMoO<sub>4</sub> and CaTiO<sub>3</sub> phases.
- DRAs investigated can be used in S and C-band applications.

### ARTICLE INFO

#### Keywords

Ceramic composite, barium molybdate, calcium titanate, dielectric properties

### ABSTRACT

This work presents the study of the dielectric properties in the microwave region (MW) of BaMoO<sub>4</sub> ceramic and composites with CaTiO<sub>3</sub> (CTO). The BaMoO<sub>4</sub> matrix was synthesized by solid state reaction and characterized by X-ray diffraction. Ceramic composites were obtained by adding 20–80 mol% of CTO in the BaMoO<sub>4</sub> matrix. The Silva-Fernandes-Sombra method was used to measure the resonant frequency temperature coefficient ( $\tau_f$ ), and the BaMoO<sub>4</sub> composite with 20% CTO showed an adequate value of relative dielectric permittivity ( $\epsilon_r = 8.90$ ), low dielectric loss tangent ( $\tan \delta = 9.89 \cdot 10^{-4}$ ) and  $\tau_f$  close to zero ( $\tau_f = 3.48 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). BMO and its composites were applied as dielectric resonator antennas, and their far-field parameters were obtained through numerical simulation.

### 1. Introduction

Dielectric ceramics have attracted great attention from research and industry sectors due to their high values of permittivity and low values of dielectric loss, characteristics that give these ceramics the possibility of miniaturization and applications in various electronic circuits [1–5].

Barium molybdate, BaMoO<sub>4</sub> (BMO) is one of the most important inorganic materials among the molybdate families. This ceramic has a Scheelite-like structure and has numerous applications including solid state lasers, optical fibers, among others [6,7]. In the microwave region (MW) the BMO has the following properties: low relative dielectric permittivity ( $\epsilon_r = 9.84$ ), low loss tangent ( $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-4}$ ), and moderate

value of the temperature coefficient of the resonant frequency ( $\tau_f = -64 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), properties that are relevant for applications in devices that in this frequency range [8,9].

The  $\tau_f$  of the BMO is far from the value considered ideal  $-10 < \tau_f < 10 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ , however, there is the possibility of obtaining a compound in this range of values, through the manufacture of ceramic composites with other ceramic materials with values of  $\tau_f$  positive. Many titanates from the perovskite family have positive  $\tau_f$  values such as CaTiO<sub>3</sub> (CTO) [1]. Thus, they are promising candidates for the fabrication of a ceramic composite with  $\tau_f$  close to zero. CTO was chosen because of its wide range of technological applications, from microwaves to radio frequencies, and for its dielectric interesting properties:  $\epsilon_r = 156.83$ ,  $\tan \delta$

\* Corresponding author. Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Brazil.  
E-mail addresses: [aleksnobbrega@gmail.com](mailto:aleksnobbrega@gmail.com) (F.A.C. Nobrega), [roterdan.fernandes@gmail.com](mailto:roterdan.fernandes@gmail.com) (R.F. Abreu).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126478>

Received 3 May 2022; Received in revised form 24 June 2022; Accepted 28 June 2022

Available online 1 July 2022

0254-0584/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

# ANEXO F - EVALUATION OF THE Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> CERAMIC MATRIX FOR RADIOFREQUENCY AND MICROWAVE APPLICATIONS. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS.

*J Mater Sci: Mater Electron* (2023) 34:457



## Evaluation of the Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramic matrix for radiofrequency and microwave applications

R. F. Abreu<sup>1,2</sup>, F. A. C. Nobrega<sup>2,3</sup>, D. da M. Colares<sup>1,2</sup>, S. O. Saturno<sup>1,2</sup>, J. P. C. do Nascimento<sup>2,4,\*</sup>, T. O. Abreu<sup>2,3</sup>, A. Ghosh<sup>5</sup>, F. F. do Carmo<sup>2</sup>, M. A. S. Silva<sup>2</sup>, A. J. M. Sales<sup>2</sup>, R. S. Silva<sup>6</sup>, and A. S. B. Sombra<sup>2,6</sup>

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

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

<sup>3</sup>Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Brazil

<sup>4</sup>Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>5</sup>LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analytica, Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, Ceará 60440-554, Brazil

<sup>6</sup>Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

Received: 22 September 2022

Accepted: 19 January 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

### ABSTRACT

This paper reviews the dielectric properties of Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (STS) ceramic in the radio frequency (RF) and microwave (MW) regions. X-ray diffraction (XRD) analysis is used to demonstrate that a small secondary phase of SrTiO<sub>3</sub> is present in a synthesised STS ceramic. Complex impedance spectroscopy is performed, and the typical permittivity values of ceramic materials are observed. Nyquist diagrams are fitted based on an equivalent circuit using two associations of R-CPE related to the grain and the grain boundary effects. A dependence study of the changes in AC conductivity with frequency at different temperatures demonstrates that the conduction process is thermally activated, and a value of 1.0 eV is obtained for the activation energy. In the MW range, we observe values of  $\epsilon_r = 12.7$ ,  $\tan \delta = 1.3 \times 10^{-2}$ , and  $\tau_f = -6.1$  ppm/°C, indicating interesting properties for applications in devices that operate in the MW region. A numerical simulation is employed to evaluate STS ceramic as a dielectric resonator antenna, and we observe a reflection coefficient of below  $-10$  dB, a realised gain of 4.6 dBi, a bandwidth of 475 MHz, and a radiation efficiency of around 75%. The properties of the STS matrix presented here indicate that this ceramic would be a suitable candidate for the operation of devices in the C-band, as well as in devices operating in the RF range.

Address correspondence to E-mail: [jquimico3@gmail.com](mailto:jquimico3@gmail.com)

<https://doi.org/10.1007/s10854-023-09925-3>

Published online: 04 February 2023

Springer

# ANEXO G - ENHANCED MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> CERAMIC BY THE ADDITION OF TiO<sub>2</sub>. JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS.

Journal of Electronic Materials  
<https://doi.org/10.1007/s11664-023-10718-x>

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE



## Enhanced Microwave Dielectric Properties of the Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Ceramic by the Addition of TiO<sub>2</sub>

R. F. Abreu<sup>1,2</sup> · S. O. Saturno<sup>1,2</sup> · D. da M. Colares<sup>1,2</sup> · F. R. Silva<sup>3</sup> · F. A. C. Nobrega<sup>2,4</sup> · F. E. A. Nogueira<sup>1,2</sup> · J. P. C. do Nascimento<sup>2,5</sup> · S. J. T. Vasconcelos<sup>2</sup> · F. F. do Carmo<sup>4</sup> · T. O. Abreu<sup>2,4</sup> · A. Ghosh<sup>6</sup> · J. C. Sales<sup>7</sup> · R. S. Silva<sup>8</sup> · A. J. M. Sales<sup>2</sup> · M. A. S. Silva<sup>2</sup> · A. S. B. Sombra<sup>2</sup>

Received: 22 February 2023 / Accepted: 1 September 2023  
 © The Minerals, Metals & Materials Society 2023

### Abstract

This work studies the dielectric properties in the microwave region (MW) of the Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (BTS) ceramic with TiO<sub>2</sub> additions and its applications as a dielectric resonator antenna (DRA). In this study, structural characterization through x-ray diffraction (XRD) is performed and the Rietveld refinement is used to confirm the phases formed. Analysis of the morphology of the materials is performed using scanning electron microscopy (SEM). The resonant frequency temperature coefficient ( $\tau_f$ ) reveals a variation from  $-47.0 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$  to  $+16.5 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ . The dielectric properties in the MW region reveal an increase in the dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ) and a decrease in the loss tangent ( $\tan\delta$ ) of the samples. Numerical simulation shows good fits of the experimental data, with gain and directivity standing out, ranging from 4 dBi to 6 dBi and radiation efficiency below 80%. The results demonstrate that the samples can operate in C-band electronics, Wi-Fi devices, meteorological radar systems, etc.

**Keywords** Dielectric properties · microwave · Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · DRA · numerical simulation

### Introduction

The need for technological innovation, miniaturization of electronic components, and the rise of microwave engineering has contributed strongly to a rapid expansion in the search for dielectric resonators (DR). DRs are extremely versatile and can assume different functions, such as oscillators, amplifiers, tuners, and antennas in microwave

communication circuits. They also have advantages over other devices, as they are easily compressed and integrated into electronic circuits, with reduced antenna sizes, and avoiding radiation losses.<sup>1–3</sup> Ceramic materials are interesting candidates for these applications due to their low loss, moderate dielectric constant ( $\epsilon_r$ ), and other properties.<sup>4–8</sup>

Initial reports of Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (BTS) ceramic dates back to 1960, when it was first observed at Rush Creek.<sup>9–11</sup> BTS

✉ R. F. Abreu  
[roterdan.fernandes@gmail.com](mailto:roterdan.fernandes@gmail.com)

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

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

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE 60440-554, Brazil

<sup>4</sup> Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

<sup>5</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>6</sup> LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Physics Department, Central Analítica, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, Ceará 60440-554, Brazil

<sup>7</sup> State University of Acaraú Valley, Center for Exact Sciences and Technology, Department of Civil Engineering, Sobral, Ceará, Brazil

<sup>8</sup> Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

# ANEXO H - EVALUATION OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF CaMoO<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> COMPOSITES FOR MICROWAVE APPLICATIONS UNDER TEMPERATURE VARIATION. JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS.

Journal of Electronic Materials  
<https://doi.org/10.1007/s11664-023-10248-6>

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE



## Evaluation of the Dielectric Properties of CaMoO<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> Composites for Microwave Applications Under Temperature Variation

Francisco Enilton Alves Nogueira<sup>1,6</sup> · Tallison Oliveira Abreu<sup>2,6</sup> · Vitor Carvalho Martins<sup>2,6</sup> · Roterdan Fernandes Abreu<sup>1,6</sup> · Felipe Felix do Carmo<sup>2,6</sup> · João Paulo Costa do Nascimento<sup>3,6</sup> · Anupama Ghosh<sup>4</sup> · Antonio Jefferson Mangueira Sales<sup>6</sup> · Marcelo Antonio Santos da Silva<sup>6</sup> · Ronaldo Santos da Silva<sup>5</sup> · Antonio Sérgio Bezerra Sombra<sup>6</sup>

Received: 12 August 2022 / Accepted: 13 January 2023  
 © The Minerals, Metals & Materials Society 2023

### Abstract

This work presents experimental and numerical investigations of the microwave dielectric properties of the ceramic matrix CaMoO<sub>4</sub> (CMO) with the addition of 8, 12, and 20 wt% TiO<sub>2</sub>, obtained through the solid-state reaction method. X-ray diffraction and Rietveld's refinement revealed no evidence of secondary phases, indicating no reaction between the CMO and TiO<sub>2</sub> phases. The dielectric properties presented an improvement with the addition of TiO<sub>2</sub>, with the CMO8 sample presenting  $\epsilon_r' = 12.8$ ,  $\tan \delta = 7.8 \times 10^{-4}$ , and  $\tau_f = -6 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ , demonstrating that this material has thermal stability ( $\tau_f < 0$ ). The ceramic was tested as a dielectric resonator antenna (DRA) and numerical simulation results showed that the materials have a realized gain of 4.40–4.92 dBi, a bandwidth of 741–1079 MHz, and a radiation efficiency above 86%. The results indicate that CMO–TiO<sub>2</sub> systems could be employed in devices operating in the S-band.

**Keywords** Dielectric resonator antenna (DRA) · CMO · TiO<sub>2</sub> · dielectric properties · microwave

### Introduction

Mobile communications, satellite communications, the global positioning system, and other communication technologies have made great advances in the field of telecommunications, and microwave dielectric materials have been widely used in microwave components such as substrates, resonators, and filters.<sup>1–5</sup> Ceramic materials tend to be widely used in electronic devices due to their ability to modify their structure and adjust their dielectric properties. In general, there is a high demand for microwave dielectric ceramics with appropriate permittivity ( $\epsilon_r$ ), temperature coefficients of resonant frequency close to zero ( $\tau_f$ ), and high-quality factors ( $Q \times f$ ) or low dielectric loss ( $\tan \delta$ ).<sup>6–9</sup>

The ceramic matrix CaMoO<sub>4</sub> (CMO) is a molybdate with a scheelite-type structure with space group I41/a.<sup>10,11</sup> In CMO, molybdenum forms a tetrahedron, and calcium is coordinated by eight oxygen atoms.<sup>12</sup> This structure gives the CMO excellent dielectric and luminescent properties, having great potential in applications such as solid-state lasers, white-light emitting diodes, optical fibers, and humidity and microwave sensors.<sup>13–16</sup>

✉ João Paulo Costa do Nascimento  
 jpquimico3@gmail.com

Francisco Enilton Alves Nogueira  
 fenilton@gmail.com  
<http://www.locem.br>

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

<sup>2</sup> Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

<sup>3</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>4</sup> LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analytical, Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, CE 60440-554, Brazil

<sup>5</sup> Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, Sao Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

<sup>6</sup> Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PICI, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE, Brazil

# ANEXO I - STUDY OF ELECTRICAL PROPERTIES WITH TEMPERATURE VARIATION BY COMPLEX IMPEDANCE SPECTROSCOPY (CIS) AND EFFECTS ON THE $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{-TiO}_2$ MATRIX. APPLIED PHYSICS A.

Applied Physics A (2024) 130:138  
<https://doi.org/10.1007/s00339-024-07295-z>

Applied Physics A  
 Materials Science & Processing



## Study of electrical properties with temperature variation by complex impedance spectroscopy (CIS) and effects on the $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{-TiO}_2$ matrix

R. F. Abreu<sup>1,2</sup> · S. O. Saturno<sup>1,2</sup> · F. A. C. Nobrega<sup>2,3</sup> · D. da M. Colares<sup>1,2</sup> · J. P. C. do Nascimento<sup>4</sup> · S. J. T. Vasconcelos<sup>2</sup> · F. E. A. Nogueira<sup>1,2</sup> · D. B. de Freitas<sup>6</sup> · F. F. do Carmo<sup>3</sup> · A. Ghosh<sup>5</sup> · T. O. Abreu<sup>2,3,11</sup> · M. A. S. Silva<sup>2</sup> · R. S. Silva<sup>6</sup> · S. V. Trukhanov<sup>7,8</sup> · Di Zhou<sup>9</sup> · C. Singh<sup>10</sup> · A. S. B. Sombra<sup>1,2</sup>

Received: 27 October 2023 / Accepted: 6 January 2024  
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2024

### Abstract

The present work shows the dielectric properties of  $(100-X)\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{-(X)TiO}_2$  composites (X in wt%) at radio frequency (RF) region (< 300 MHz). X-ray diffraction and Rietveld's refinement showed the presence of  $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{7/9}\text{Si}_{2/9})_2\text{O}_{20}$  (BTSO) phase in the studied composites. To analyze the relationship between the electrical properties and the microstructure of the matrix and composites, Impedance spectroscopy (IS) was used. The applied model that best describes the behavior found in the samples is the Havriliak–Negami model. From the IS it was observed that the dielectric relative permittivity presented high values in BTS10 (X = 10%) and BTS20 (X = 20%) which allows classifying them as Colossal permittivity materials. This is an important result due to the potential for applications in new storage systems, capacitive devices and microelectronics. Nyquist diagrams were employed to evaluate the contribution of the grain and grain boundary in the electrical response of the samples and fitted employing an equivalent circuit with two associations of R-CPE (constant phase element). Temperature coefficient of capacitance (TCC) was also obtained and it was possible to observe that there was an increase in the TCC value for the compounds in all frequencies. In addition, IS demonstrated that the activation energy decreasing with  $\text{TiO}_2$  addition indicating a decrease in the resistive character of the materials.

**Keywords** Colossal permittivity ·  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{-TiO}_2$  composites · Impedance spectroscopy (IS)

✉ J. P. C. do Nascimento  
 jpquimico3@gmail.com

R. F. Abreu  
 roterdan.fernandes@gmail.com

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

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

<sup>3</sup> Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>4</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>5</sup> Department of Chemical and Materials Engineering, DEQM, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>6</sup> Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

<sup>7</sup> Smart Sensors Systems Laboratory, National University, of Science and Technology MISiS, Moscow 119049, Russia

<sup>8</sup> Laboratory of Magnetic Films Physics, Scientific Practical Materials Research Centre, NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

<sup>9</sup> Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

<sup>10</sup> School of Electronics and Electrical Engineering, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab 144411, India

<sup>11</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Campus Camocim, Camocim, CE 62400-000, Brazil

Published online: 29 January 2024

Springer

**ANEXO J - DEPÓSITO DE PATENTE: UM NOVO COMPÓSITO DE  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  (BCTFO) ADICIONADO COM ÓXIDO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE ( $\tau_f$ ) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS.**



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020005805-3 A2



(22) Data do Depósito: 24/03/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 05/10/2021

(54) **Título:** UM NOVO COMPÓSITO DE BICU 3 TI 3 FEO 12 (BCTFO) ADICIONADO COM ÓXIDO DE BISMUTO (BI 2 O 3 ) COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RES- SONANTE (T F ) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

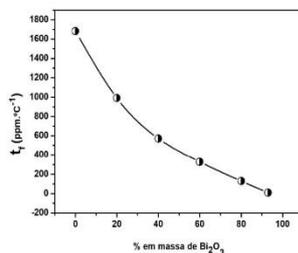
(51) **Int. Cl.:** C25B 11/04; B82Y 40/00; B82Y 30/00.

(52) **CPC:** C25B 11/04; B82Y 40/00; B82Y 30/00.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) **Inventor(es):** ANTÔNIO SÉRGIO BEZERRA SOMBRA; DIEGO DA MOTA COLARES; DANIEL BARROS DE FREITAS; ROTERDAN FERNANDES ABREU; SEBASTIÃO JUNIOR TEIXEIRA VASCONCELOS.

(57) **Resumo:** UM NOVO COMPÓSITO DE BICU3TI3FEO12 (BCTFO) ADICIONADO COM ÓXIDO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE ( $\tau_f$ ) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS. Nesta patente um novo compósito  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  (BCTFO) adicionado com óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) nas proporções de 20% 40%, 60%, 80% e 93% foi fabricado e estudado na região de micro-ondas. O coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) apresenta valores bastante interessantes, principalmente para o compósito de 93%, onde o valor de ( $\tau_f$ ) foi muito próximo de zero (+9,56 ppm/°C). Essas propriedades garantem que ele pode ser usado com segurança para o bom funcionamento de componentes em circuitos de micro-ondas, antena ressoadora dielétrica (DRA), além de outros componentes eletrônicos de grande importância utilizados em microeletrônica.



# ANEXO K - DEPÓSITO DE PATENTE: CRESCIMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ ( $Ba_2TiSi_2O_8$ ) COM ADIÇÃO DE $TiO_2$ PARA OPERAÇÃO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS.



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



\* B R 1 0 2 0 2 1 0 1 5 9 3 2 A 2 \*

(21) BR 102021015932-4 A2

(22) Data do Depósito: 12/08/2021

(43) Data da Publicação Nacional:  
22/02/2023

(54) **Título:** CRESCIMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ ( $Ba_2TiSi_2O_8$ ) COM ADIÇÃO DE  $TiO_2$  PARA OPERAÇÃO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

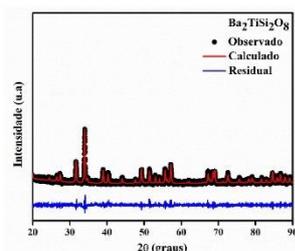
(51) **Int. Cl.:** C04B 35/16.

(52) **CPC:** C04B 35/16; C04B 2235/3436; C04B 2235/3234; C04B 2235/9607.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) **Inventor(es):** ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA; ROTERDAN FERNANDES ABREU; DIEGO DA MOTA COLARES; TALLISON OLIVEIRA ABREU; FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA; ANTONIO JEFFERSON OLIVEIRA DA SILVA; SAMUEL OLIVEIRA SATURNO; FELIPE RODRIGUES DA SILVA; JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO; YGUATYARA DE LUNA MACHADO.

(57) **Resumo:** CRESCIMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ ( $Ba_2TiSi_2O_8$ ) COM ADIÇÃO DE  $TiO_2$  PARA OPERAÇÃO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS. Algumas cerâmicas avançadas estão sendo utilizadas como dispositivos na região de micro-ondas, mas o problema é que a grande maioria destas não tem estabilidade térmica. No entanto, é necessário sintetizar um composto cerâmico que opere na região de micro-ondas e tenha estabilidade térmica. Para solucionar este problema, nesta invenção é apresentado um novo composto cerâmico, formado pela a matriz  $Ba_2TiSi_2O_8$  com adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), que opere na região de micro-ondas e tenha estabilidade térmica. O composto cerâmico foi sintetizado pela reação do estado sólido, em que os reagentes precursores  $BaCO_3$ ,  $SiO_2$  e  $TiO_2$  foram calcinados a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, após a calcinação a difração de Raios-X caracterizou a formação da matriz  $Ba_2TiSi_2O_8$ . Confirmada a formação da fase, foram adicionados  $TiO_2$  na matriz e formando peças cilíndricas que foram sinterizadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. Após a síntese foram obtidos compostos formados pelo  $Ba_2TiSi_2O_8$  e com adições de  $TiO_2$  nas proporções de 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%, que logo em seguida foram medidas sua estabilidade térmica. A estabilidade térmica foi obtida pelo método (...).



**ANEXO L - DEPÓSITO DE PATENTE: OBTENÇÃO DE NOVA MATRIZ DIELÉTRICA  $Sr_2TiSi_2O_8$  (SILICATO DE ESTRÔNCIO-TITÂNIO) COM ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS.**



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(21) BR 102022015899-1 A2

(22) Data do Depósito: 11/08/2022

(43) Data da Publicação Nacional:  
20/02/2024

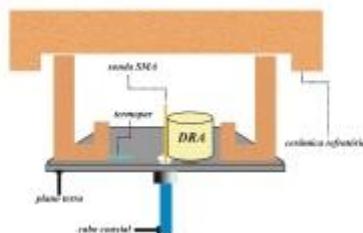
(54) Título: OBTENÇÃO DE NOVA MATRIZ DIELÉTRICA  $Sr_2TiSi_2O_8$  COM ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

(51) Int. Cl.: H01L 23/14; H01L 23/15.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA; ROTERDAN FERNANDES ABREU; MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA; FELIPE FELIX DO CARMO; DIEGO DA MOTA COLARES; FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA; JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO; TALLISON OLIVEIRA ABREU.

(57) Resumo: OBTENÇÃO DE NOVA MATRIZ DIELÉTRICA  $Sr_2TiSi_2O_8$  COM ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS. As cerâmicas dielétricas são constantemente utilizadas na fabricação de dispositivos que operam em circuitos eletrônicos na região de micro-ondas, mas um problema comum que estas apresentam é a falta de estabilidade térmica. Desta forma, sintetizar uma matriz cerâmica que opere na região de micro-ondas e possua alta estabilidade térmica, geralmente é um desafio para os pesquisadores. Nesse contexto, esta invenção propõe uma nova matriz cerâmica  $Sr_2TiSi_2O_8$  (STS) que opera na região de micro-ondas e possui uma alta estabilidade térmica. A matriz cerâmica  $Sr_2TiSi_2O_8$  foi sintetizada pela reação do estado sólido, em que os reagentes precursores ( $SrCO_3$ ,  $SiO_2$  e  $TiO_2$ ) foram misturados e moídos, formando a amostra que foi calcinada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas. Para a caracterização do STS foi realizada a difração de Raios-X que confirmou a formação da fase cerâmica  $Sr_2TiSi_2O_8$ . Confirmada a fase, pó resultante de STS foi compactado via pressão uniaxial de  $16,5\text{ MPa}$ , obtendo como resultado uma peça cilíndrica que foi sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. Após a síntese foi realizada a medida de Hakki-Coleman, obtendo os valores de (...).



**ANEXO M - DEPÓSITO DE PATENTE: MATRIZ DIELÉTRICA COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE FREQUÊNCIA RESSONANTE ( $\tau_f$ ) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS BASEADA EM CROMATO DE ESTRÔNCIO ( $\text{SrCrO}_4$  (SCO)) E ÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ ).**



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021010233-0 A2



(22) Data do Depósito: 26/05/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 06/12/2022

(54) Título: MATRIZ DIELÉTRICA COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE (TF) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS BASEADA EM CROMATO DE ESTRÔNCIO (SRCRO 4 (SCO)) E ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO2)

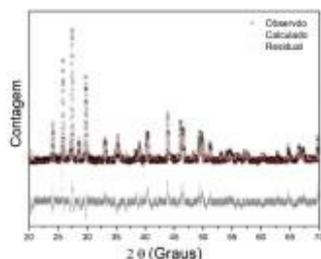
(51) Int. Cl.: C04B 35/42; H01L 23/15.

(52) CPC: C04B 35/42; C04B 2235/3243; H01L 23/15.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA; ANTONIO JEFFERSON OLIVEIRA DA SILVA; MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA; HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS; ROTERDAN FERNANDES ABREU; YGUATYARA DE LUNA MACHADO.

(57) Resumo: MATRIZ DIELÉTRICA COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE( $\tau_f$ ) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS BASEADA EM CROMATO DE ESTRÔNCIO ( $\text{SrCrO}_4(\text{SCO})$ ) E ÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ ). Nesta patente um novo composto de cromato de estrôncio ( $\text{SrCrO}_4$ ) e com adições de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nas proporções de 0%, 4%, 8%, 12%, 16% e 20% foram fabricadas e estudadas na região de micro-ondas. A síntese é realizada através da reação em estado sólido do carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ) e óxido de cromo( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Após a confirmação da formação da fase, através da técnica de difração de raios - X, o material é prensado, sinterizado e disposto para a mensuração das propriedades dielétricas. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonante ( $\tau_f$ ) da amostra pura apresentou um valor de -34 823 ppm.C<sup>-1</sup>. A melhor medida de coeficiente de temperatura da frequência ressonante em relação aos compostos com  $\text{TiO}_2$  apresentou um valor de 9,97 ppm.C<sup>-1</sup> e baixa perda dielétrica para concentração de 8% de  $\text{TiO}_2$  na formulação do composto. As permissividades dielétricas manifestaram variação de valores entre 6 e 13, causadas pela adição de  $\text{TiO}_2$ , e fatores de perdas na faixa de 10<sup>-3</sup> indicando que esse composto pode ser usado em circuitos componentes que operem na região de micro-ondas (...).



## ANEXO N - DEPÓSITO DE PATENTE: AUMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ (0,80)BaMoO<sub>4</sub> - (0,20)CaTiO<sub>3</sub> PARA OPERAÇÃO EM COMPONENTES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS.



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020026703-5 A2



(22) Data do Depósito: 24/12/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 05/07/2022

(54) Título: AUMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ (0,80) BAMOO 4 ? (0,20) CATIO 3 PARA OPERAÇÃO EM COMPONENTES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

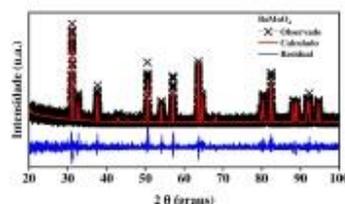
(51) Int. Cl.: C04B 35/622; C08K 3/08.

(52) CPC: C04B 35/622; C08K 3/08.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ANTÔNIO SÉRGIO BEZERRA SOMBRA; FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA; MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA; JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO; TALLISON OLIVEIRA ABREU; FELIPE FELIX DO CARMO; VITOR CARVALHO MARTINS; ROTERDAN FERNANDES ABREU.

(57) Resumo: AUMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ (0,80) BAMOO 4 - (0,20) CATIO3 PARA OPERAÇÃO EM COMPONENTES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS. Aumento da Estabilidade térmica da Matriz (0,80) BaMoO<sub>4</sub> (0,20) CaTiO<sub>3</sub> para operação em componentes na região de micro-ondas Nesta invenção, compósitos cerâmicos obtidos pela mistura de BaMoO<sub>4</sub> com adições de CaTiO<sub>3</sub> nas proporções de 10; 20; 40; 60 e 80 % em mol foram fabricados pelo método de reação do estado sólido com calcinação a 600 °C e sinterização a 900 °C ambos por 4 horas. As propriedades dielétricas das amostras foram investigadas pela técnica de Hakki-Coleman e a estabilidade térmica foi analisada pelo método Silva-Fernandes-Sombra (SFS), ambas na região de micro-ondas. Foi observado que o compósito com adição de 20% de CaTiO<sub>3</sub> apresentou valor de  $\epsilon'$  igual a +3,48 ppm/°C. Além disso, esse compósito apresentou permissividade relativa de 7,58 e perda dielétrica de  $6,93 \times 10^{-4}$  com frequência de operação em 9,72 GHz. O que demonstra que este compósito apresenta propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para ser utilizado em componentes que operem na região de micro-ondas.



## ANEXO O - DEPÓSITO DE PATENTE: ALTA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E TÉRMICA DA MATRIZ DE COMPÓSITOS FORMADOS POR $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ E $\text{BaMoO}_4$ PARA OPERAÇÃO DE COMPONENTES EM MICRO-ONDAS.



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021006330-0 A2



(22) Data do Depósito: 31/03/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 04/10/2022

(54) Título: ALTA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E TÉRMICA DA MATRIZ DE COMPÓSITOS FORMADOS POR  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  E  $\text{BaMoO}_4$  PARA OPERAÇÃO DE COMPONENTES EM MICRO-ONDAS

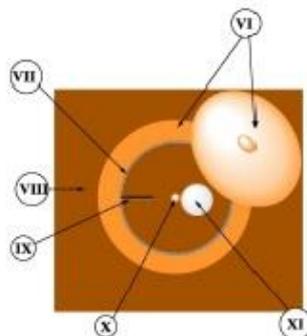
(51) Int. Cl.: C04B 33/02; C04B 33/13; C04B 33/32.

(52) CPC: C04B 33/02; C04B 33/131; C04B 33/32; C04B 2235/3293; C04B 2235/3256.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA; FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA; VITOR CARVALHO MARTINS; MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA; JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO; TALLISON OLIVEIRA ABREU; FELIPE FELIX DO CARMO; ROTERDAN FERNANDES ABREU; FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA; JUSCELINO CHAVES SALES.

(57) Resumo: ALTA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E TÉRMICA DA MATRIZ DE COMPÓSITOS FORMADOS POR  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  E  $\text{BaMoO}_4$  PARA OPERAÇÃO DE COMPONENTES EM MICRO-ONDAS. Nesta invenção, três compósitos cerâmicos apresentam valores de propriedades dielétricas distintos e ambos apresentam boa estabilidade térmica para estas propriedades na região de micro-ondas, estes compósitos de fórmula geral  $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)\text{BaMoO}_4$  onde cada fase cerâmica foram sintetizados pelo método de reação de estado sólido a partir dos precursores ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$  e  $\text{MoO}_3$ ). Com as fases cerâmicas sintetizadas os compósitos foram obtidos nas seguintes composições (0,68)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,32)\text{BaMoO}_4$ , (0,60)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,40)\text{BaMoO}_4$  e (0,50)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,50)\text{BaMoO}_4$ . As propriedades dielétricas dos compósitos foram avaliadas pela técnica de Hakki-Coleman e a estabilidade térmica foi analisada através do coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau$ ), ambas na região de micro-ondas. Foi observado que os compósitos apresentam permissividades ( $\epsilon$ ) na faixa de 12,32 a 13,17. Os  $\tau$  com valores de  $\tau$  foram +8,85; +1,35 e -4,46 ppm/°C, ambos com valores entre -10 a +10 ppm/°C, comprovando que os compósitos  $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)\text{BaMoO}_4$  apresentam boa estabilidade térmica. O que demonstra que estes compósitos apresentam propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para ser utilizados como dispositivos que operem na região de micro-ondas.



**ANEXO P - PEDIDO DE PATENTE: ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA NOVA MATRIZ DIELÉTRICA  $Ba_2TiSi_2O_8$  COM ADIÇÃO DE  $CaTiO_3$  COM APLICAÇÕES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS.**



17/02/2023 870230014569  
15:46  
  
29409161960926500

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2023 003130 7

**Dados do Depositante (71)**

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 17/02/2023 às 15:46, Petição 870230014569

**ANEXO Q - PEDIDO DE PATENTE: NOVA ROTA SINTÉTICA DO BAMOO<sub>4</sub>  
A PARTIR DOS PRECURSORES BaO E MoO<sub>3</sub>, POR MECANOSSÍNTESE.**



**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de  
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2023 013120 4

**Dados do Depositante (71)**

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60020-181

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 29/06/2023 às 14:59, Petição 870230056554

**ANEXO R - PEDIDO DE PATENTE: OBTENÇÃO DE ELEVADA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  SOB ADIÇÃO DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .**



06/11/2023 870230097709  
14:08  
  
29409162310467983

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 023148 9

Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 07272636000131

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av da universidade, 2853 - Benfica

Cidade: Fortaleza

Estado: CE

CEP: 60020-181

País: Brasil

Telefone: (85) 3366-9434

Fax: (85) 3366-9941

Email: patentes@ufc.br

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em  
06/11/2023 às 14:08, Petição 870230097709

## APÊNCIDE A

$\lambda =$  coeficiente de atrito;

$k =$  constante elástica;

$x =$  espaço de oscilação;

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\lambda}{m} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{k}{m} \cdot x = \frac{Q}{m} \cdot E(t) = \frac{Q}{m} \cdot E_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (1)$$

$$\text{Sejam,} \quad 2\beta = \frac{\lambda}{m}; \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{Q}{m} \cdot E_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (2)$$

Vale ressaltar que esta é uma EDO de segunda ordem linear, não-homogênea e para resolvê-la devemos calcular primeiramente a solução da equação da homogênea associada e depois calcular a solução particular desta EDO.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (3)$$

Logo,

$$x(t) = e^{pt} ; \frac{dx}{dt} = pe^{pt} ; \frac{d^2x}{dt^2} = p^2 \cdot e^{pt}$$

$$p^2 \cdot e^{pt} + 2\beta pe^{pt} + \omega_0^2 e^{pt} = 0 \rightarrow$$

$$p^2 + 2\beta p + \omega_0^2 = 0 \rightarrow$$

$$\Delta = 4\beta^2 - 4\omega_0^2$$

$$p_1 = \frac{-2\beta + \sqrt{4\beta^2 - 4\omega_0^2}}{2} \rightarrow$$

$$p_1 = -\beta + \sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}$$

$$p_2 = -\beta - \sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}$$

Desta forma, podemos escrever a solução:

$$x(t) = c_1 \cdot e^{p_1 t} + c_2 \cdot e^{p_2 t} \rightarrow$$

$$x(t) = c_1 \cdot e^{(-\beta + \sqrt{\beta^2 - \omega_0^2})t} + c_2 \cdot e^{(-\beta - \sqrt{\beta^2 - \omega_0^2})t} \rightarrow$$

$$x(t) = e^{-\beta t} \left\{ c_1 \cdot e^{\left(\sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}\right)t} + c_2 \cdot e^{-\left(\sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}\right)t} \right\}. \quad (4)$$

Assim, se faz necessário analisarmos três casos de oscilação.

**CASO I:** movimento superamortecido, ou seja, suave e sem oscilação:

$$\beta^2 - \omega_0^2 > 0.$$

*Para este tipo de oscilação a solução é da forma de (5):*

$$x(t) = e^{-\beta t} \left\{ c_1 \cdot e^{\left(\sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}\right)t} + c_2 \cdot e^{-\left(\sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}\right)t} \right\}. \quad (5)$$

**CASO II:** movimento criticamente amortecido, qualquer decréscimo na força de amortecimento resulta em um movimento oscilatório.

$$\beta^2 - \omega_0^2 = 0.$$

Para este tipo de oscilação a solução é da forma:

$$x(t) = e^{pt} (c_1 + c_2 \cdot t). \quad (6)$$

Construindo uma segunda solução para uma equação diferencial linear ordinária de segunda ordem a partir de uma solução conhecida.

$$a_2(x)y'' + a_1(x)y' + a_0(x)y = 0 \quad (7)$$

Dividindo a eq. 1 por  $a_2(x)$ , obtemos a forma canônica,

$$\frac{d^2y}{dx^2} + P(x)\frac{dy}{dx} + Q(x)y = 0 \quad (8)$$

ou

$$y''(x) + P(x)y'(x) + Q(x)y = 0 \quad (9)$$

Onde  $P(x) = a_1(x)/a_2(x)$  e  $Q(x) = a_0(x)/a_2(x)$ . E  $P(x)$ ,  $Q(x)$  são contínuas em um dado intervalo  $I$ , e seja  $y_1(x) \neq 0$  uma solução para (5) em um intervalo  $I$ . Desta forma, é possível definir  $y(x) = u(x) \cdot y_1(x)$ . Logo,

$$y(x) = u(x) \cdot y_1(x); \quad y'(x) = u'(x) \cdot y_1(x) + u(x) \cdot y_1'(x)$$

$$y''(x) = u''(x) \cdot y_1(x) + u'(x) \cdot y_1'(x) + u'(x) \cdot y_1'(x) + u(x) \cdot y_1''(x)$$

Substituindo na Eq. (7):

$$u''(x) \cdot y_1(x) + 2u'(x) \cdot y_1'(x) + u(x) \cdot y_1''(x) + P(x)[u'(x) \cdot y_1(x) + u(x) \cdot y_1'(x)] + Q(x)u(x) \cdot y_1(x) = 0$$

Ou seja,

$$u''(x) \cdot y_1(x) + 2u'(x) \cdot y_1'(x) + u(x) \cdot y_1''(x) + P(x)u'(x) \cdot y_1(x) + P(x)u(x) \cdot y_1'(x) + Q(x)u(x) \cdot y_1(x) = 0$$

Colocando  $y_1(x)$  em evidência,

$$u''(x) \cdot y_1(x) + 2u'(x) \cdot y_1'(x) + P(x)u'(x) \cdot y_1(x) + u(x)\{y_1''(x) + P(x)y_1'(x) + Q(x)y_1(x)\} = 0$$

Como  $y_1(x)$  é solução para a EDO, o termo do lado direito é zero:

$$u''(x) \cdot y_1(x) + 2u'(x) \cdot y_1'(x) + P(x)u'(x) \cdot y_1(x) = 0$$

$$u''(x) \cdot y_1(x) + u'(x)\{2y_1'(x) + P(x)y_1(x)\} = 0$$

Seja  $v(x) = u'(x)$  e  $v'(x) = u''(x)$  temos

$$v'(x) \cdot y_1(x) + v(x)\{2y_1'(x) + P(x)y_1(x)\} = 0$$

$$\frac{d}{dx}v(x) \cdot y_1(x) + 2v(x) \cdot \frac{d}{dx}y_1(x) + P(x)y_1(x)v(x) = 0$$

Divide tudo por  $y_1(x) \cdot v(x)$ ,

$$\frac{1}{v(x)} \cdot \frac{dv(x)}{dx} + \frac{2}{y_1(x)} \cdot \frac{dy_1(x)}{dx} + P(x) = 0$$

Integra tudo em  $dx$ ,

$$\int \frac{1}{v(x)} \cdot \frac{dv(x)}{dx} dx + \int \frac{2}{y_1(x)} \cdot \frac{dy_1(x)}{dx} dx + \int P(x) dx = 0 \rightarrow$$

$$\int \frac{dv(x)}{v(x)} + 2 \int \frac{dy_1(x)}{y_1(x)} + \int P(x) dx = 0 \rightarrow$$

$$\ln|v(x)| + 2 \ln|y_1(x)| = - \int P(x) dx + c \rightarrow$$

$$\ln|v(x) \cdot y_1^2(x)| = - \int P(x) dx + c \rightarrow$$

$$v(x) \cdot y_1^2(x) = e^{-\int P(x) dx + c} \rightarrow$$

$$v(x) \cdot y_1^2(x) = e^c \cdot e^{-\int P(x) dx} \rightarrow$$

$$c_1 = e^c$$

$$v(x) \cdot y_1^2(x) = c_1 \cdot e^{-\int P(x) dx} \rightarrow$$

$$v(x) = c_1 \cdot \frac{e^{-\int P(x) dx}}{y_1^2(x)}$$

Mas,  $v(x) = u'(x)$  e  $v'(x) = u''(x)$  logo,

$$\frac{du(x)}{dx} = c_1 \cdot \frac{e^{-\int P(x)dx}}{y_1^2(x)}$$

Integra novamente em  $dx$ ,

$$\int \frac{du(x)}{dx} dx = c_1 \int \frac{e^{-\int P(x)dx}}{y_1^2(x)} dx + c_2 \rightarrow$$

$$u(x) = c_1 \int \frac{e^{-\int P(x)dx}}{y_1^2(x)} dx + c_2$$

Lembre-se que  $y(x) = u(x) \cdot y_1(x)$  assim,

$$y(x) = y_1(x)c_1 \int \frac{e^{-\int P(x)dx}}{y_1^2(x)} dx + c_2 \cdot y_1(x)$$

Fazendo  $c_1 = 1$  e  $c_2 = 0$  teremos,

$$y_2(x) = y_1(x) \cdot \int \frac{e^{-\int P(x)dx}}{y_1^2(x)} dx \quad (10)$$

Substituindo na Eq. (1),

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$$

Por fim, a solução de EDO fica:

$$x_2(t) = e^{-\beta t} \cdot \int \frac{e^{-\int P(t)dt}}{y_1^2(t)} dt \rightarrow$$

$$x_2(t) = e^{-\beta t} \cdot \int \frac{e^{-\int 2\beta dt}}{(e^{-\beta t})^2} dt \rightarrow$$

$$x_2(t) = e^{-\beta t} \cdot \int \frac{e^{-2\beta t}}{e^{-2\beta t}} dt \rightarrow$$

$$x_2(t) = e^{-\beta t} \cdot t \rightarrow$$

$$x(t) = e^{\beta t} c_1 + c_2 \cdot t e^{\beta t} \rightarrow$$

$$x(t) = c_1 e^{-\beta t} + c_2 \cdot t e^{-\beta t} \rightarrow$$

$$x(t) = e^{-\beta t} (c_1 + c_2 \cdot t) \quad (11)$$

**CASO III:** movimento subamortecido.

$$\beta^2 - \omega_0^2 < 0$$

Para este tipo de oscilação a solução é da forma:

$$x(t) = e^{-\beta t} \left\{ c_1 \cdot e^{j(\sqrt{\beta^2 - \omega_0^2})t} + c_2 \cdot e^{-j(\sqrt{\beta^2 - \omega_0^2})t} \right\} \quad (12)$$

## APÊNDICE B

### Equação diferencial linear

$$a_0(x) \frac{dy}{dx} + a_1(x)y = g(x), \text{ dividindo tudo por } a_0(x) \Rightarrow$$

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = f(x), \text{ onde } P(x) = \frac{a_1(x)}{a_0(x)}, \text{ e } f(x) = \frac{g(x)}{a_0(x)} \quad (1)$$

e desta forma podemos reescrever a eq. acima como,

$$dy + (P(x)y - f(x))dx = 0 \quad (2)$$

Para este tipo de E.D.O de podemos introduzir uma função  $\mu(x)$  tal que,

$$\mu(x)dy + \mu(x)(P(x)y - f(x))dx = 0 \quad (3)$$

Contudo, a equação (3) é exata. Desta forma,

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy = 0$$

$$\frac{\partial N(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial M(x, y)}{\partial y}$$

com,

$$M(x, y) = \mu(x)(P(x)y - f(x))$$

$$N(x, y) = \mu(x)$$

então,

$$\frac{\partial \mu(x)}{\partial x} = \frac{\partial \mu(x)(P(x)y - f(x))}{\partial y} \quad (4)$$

$$\frac{d\mu(x)}{dx} = \frac{d[\mu(x)P(x) \cdot y]}{dy} - \frac{d\mu(x)f(x)}{dy} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu(x)}{dx} &= \frac{d\mu(x)P(x)}{dy} \cdot y + \mu(x)P(x) \frac{dy}{dy} \Rightarrow \frac{d\mu(x)}{dx} = \mu(x)P(x) \Rightarrow \\
\frac{1}{\mu(x)} \cdot \frac{d\mu(x)}{dx} &= P(x) \Rightarrow \int \frac{1}{\mu(x)} \cdot \frac{d\mu(x)}{dx} dx = \int P(x) dx \Rightarrow \\
\int \frac{d\mu(x)}{\mu(x)} &= \int P(x) dx \Rightarrow \\
\ln \mu(x) &= \int P(x) dx \Rightarrow \mu(x) = \exp \int P(x) dx \Rightarrow \\
\mu(x) &= e^{\int P(x) dx} \tag{5}
\end{aligned}$$

Substituindo (5) em (3),

$$\mu(x)dy + \mu(x)(P(x)y - f(x))dx = 0 \tag{3}$$

$$\mu(x) = e^{\int P(x) dx} \tag{5}$$

$$e^{\int P(x) dx} dy + e^{\int P(x) dx} (P(x)y - f(x))dx = 0 \Rightarrow$$

$$e^{\int P(x) dx} dy + e^{\int P(x) dx} P(x)y dx - e^{\int P(x) dx} f(x) dx = 0 \Rightarrow$$

$$e^{\int P(x) dx} dy + e^{\int P(x) dx} P(x)y dx = e^{\int P(x) dx} f(x) dx \tag{6}$$

Entretanto, vale notar que

$$\frac{d(ye^{\int P(x) dx})}{dx} = \frac{dy}{dx} (e^{\int P(x) dx}) + y \frac{de^{\int P(x) dx}}{dx} \Rightarrow$$

$$\frac{d(ye^{\int P(x) dx})}{dx} = \frac{dy}{dx} (e^{\int P(x) dx}) + ye^{\int P(x) dx} \cdot P(x)$$

$$\frac{d(ye^{\int P(x) dx})}{dx} = e^{\int P(x) dx} dy + ye^{\int P(x) dx} \cdot P(x) dx \tag{7}$$

E substituindo (7) em eq. (6),

$$\frac{d(ye^{\int P(x) dx})}{dx} = e^{\int P(x) dx} f(x) dx \tag{8}$$

Integrando ambos os lados de (8),

$$\begin{aligned}\int \frac{d(ye^{\int P(x)dx})}{dx} dx &= \int e^{\int P(x)dx} f(x) dx \\ ye^{\int P(x)dx} &= \int e^{\int P(x)dx} f(x) dx + C \Rightarrow \\ y &= \frac{\int e^{\int P(x)dx} f(x) dx}{e^{\int P(x)dx}} + \frac{C}{e^{\int P(x)dx}} \Rightarrow \\ y &= e^{-\int P(x)dx} \int e^{\int P(x)dx} f(x) dx + C e^{-\int P(x)dx}\end{aligned}\tag{9}$$

## APÊNDICE C

### Relações complexas

$$\begin{aligned}
 (\vec{E} \times \vec{H}) &= \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ E_x & jE_y & 0 \\ H_x & -jH_y & 0 \end{pmatrix} = \hat{i} \cdot 0 + \hat{j} \cdot 0 + \hat{k} \cdot (-jE_x H_y - jE_y H_x) \rightarrow \\
 (\vec{E} \times \vec{H}) &= \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ E_x & jE_y & 0 \\ H_x & -jH_y & 0 \end{pmatrix} = -j\hat{k} \cdot (E_x H_y + E_y H_x)
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 (\vec{E} \times \vec{H}) &= \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ E_x & -jE_y & 0 \\ H_x & jH_y & 0 \end{pmatrix} = \hat{i} \cdot 0 + \hat{j} \cdot 0 + \hat{k} \cdot (jE_x H_y + jE_y H_x) \rightarrow \\
 (\vec{E} \times \vec{H}) &= \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ E_x & -jE_y & 0 \\ H_x & jH_y & 0 \end{pmatrix} = j\hat{k} \cdot (E_x H_y + E_y H_x)
 \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 \overline{(\vec{E} \times \vec{H})} &= \overline{(-j\hat{k} \cdot (E_x H_y + E_y H_x))} \rightarrow j\hat{k} \cdot (E_x H_y + E_y H_x) \rightarrow \\
 \overline{(\vec{E} \times \vec{H})} &= j\hat{k} \cdot (E_x H_y + E_y H_x)
 \end{aligned} \tag{3}$$

Desta forma, observa-se que

$$(\vec{E} \times \vec{H}) = j\hat{k} \cdot (E_x H_y + E_y H_x) = \overline{(\vec{E} \times \vec{H})} \quad \blacksquare$$

$$\text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) = \frac{1}{2}\{(\vec{E} \times \vec{H}) + \overline{(\vec{E} \times \vec{H})}\} \quad \blacksquare$$

$$\mathbf{Re}(\vec{\mathbf{E}}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}) = \frac{1}{2} \{ \vec{\mathbf{E}} e^{j\omega t} + \bar{\mathbf{E}} e^{-j\omega t} \}$$

Seja,

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{E}}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t} &= \vec{\mathbf{E}}(r) \cdot e^{j\omega t} = (\vec{\mathbf{E}}(r) + j\vec{\mathbf{E}}(r)) \cdot (\cos\omega t + j\sin\omega t) \Rightarrow \\ \vec{\mathbf{E}}(r) \cdot e^{j\omega t} &= \vec{\mathbf{E}}(r)(\cos\omega t + j\sin\omega t) + j\vec{\mathbf{E}}(r)(\cos\omega t + j\sin\omega t) \Rightarrow \\ \vec{\mathbf{E}}(r) \cdot e^{j\omega t} &= \vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t + j\vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t + j\vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - \vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t \Rightarrow \\ \vec{\mathbf{E}}(r) \cdot e^{j\omega t} &= \vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - \vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t + j\vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t + j\vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t \Rightarrow \\ \vec{\mathbf{E}}(r) \cdot e^{j\omega t} &= \vec{\mathbf{E}}(r)(\cos\omega t - \sin\omega t) + j\vec{\mathbf{E}}(r)(\cos\omega t + \sin\omega t) \Rightarrow \\ \mathbf{Re}(\vec{\mathbf{E}}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}) &= \vec{\mathbf{E}}(r)(\cos\omega t - \sin\omega t) \end{aligned} \quad (1)$$

Fazendo o lado esquerdo da relação

$$\begin{aligned} (\vec{\mathbf{E}} e^{j\omega t} + \bar{\mathbf{E}} e^{-j\omega t}) &= (\vec{\mathbf{E}}(r) + j\vec{\mathbf{E}}(r)) \cdot (\cos\omega t + j\sin\omega t) + (\vec{\mathbf{E}}(r) - j\vec{\mathbf{E}}(r)) \\ &\cdot (\cos\omega t - j\sin\omega t) \Rightarrow \\ (\vec{\mathbf{E}} e^{j\omega t} + \bar{\mathbf{E}} e^{-j\omega t}) &= \vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t + j\vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t + j\vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - \vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t \\ &+ \vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - j\vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t - j\vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - \vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t \Rightarrow \\ (\vec{\mathbf{E}} e^{j\omega t} + \bar{\mathbf{E}} e^{-j\omega t}) &= 2\vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - 2\vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t \Rightarrow \\ (\vec{\mathbf{E}} e^{j\omega t} + \bar{\mathbf{E}} e^{-j\omega t}) &= 2(\vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - \vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t) \Rightarrow \\ \frac{1}{2}(\vec{\mathbf{E}} e^{j\omega t} + \bar{\mathbf{E}} e^{-j\omega t}) &= (\vec{\mathbf{E}}(r)\cos\omega t - \vec{\mathbf{E}}(r)\sin\omega t) \end{aligned} \quad (2)$$

Substituindo (ii) em (i)

$$\mathbf{Re}(\vec{\mathbf{E}}(x, y, z) \cdot e^{j\omega t}) = \vec{\mathbf{E}}(r)(\cos\omega t - \sin\omega t) = \frac{1}{2}(\vec{\mathbf{E}} e^{j\omega t} + \bar{\mathbf{E}} e^{-j\omega t}) \quad \blacksquare$$

## APÊNDICE D

### Solução da equação de onda em coordenadas cilíndricas

Para resolver a de equação será utilizada a separação de variáveis.

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0. \quad (1)$$

O operador Laplaciano em coordenadas cilíndricas é escrito

$$\nabla^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2)$$

Desta forma, a equação (1) pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \psi(\rho, \theta, z)}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi(\rho, \theta, z)}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \psi(\rho, \theta, z)}{\partial z^2} + k^2 \psi(\rho, \theta, z) = 0 \quad (3)$$

Esta é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, linear e homogênea (EDP) nas variáveis independentes  $(\rho, \theta, z)$  onde  $\psi(\rho, \theta, z)$  é a função potencial elétrico a ser encontrada. A equação (3) pode ser reescrita como,

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0 \quad (4)$$

Como mencionado anteriormente a solução geral da equação (1) pode ser encontrada utilizando o método de separação de variáveis. Este método consiste em buscar uma função solução que seja um produto de funções, cada uma delas com apenas uma variável independente. Como se verá este método tem como objetivo intermediário transformar a equação parcial com três variáveis em três equações a uma variável independente:

$$\psi(\rho, \theta, z) = R(\rho)\Theta(\theta)Z(z) \quad (5)$$

Assim, substituindo a eq. (5) na eq. (4),

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial [R(\rho)\Theta(\theta)Z(z)]}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 [R(\rho)\Theta(\theta)Z(z)]}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 [R(\rho)\Theta(\theta)Z(z)]}{\partial z^2} + kR(\rho)\Theta(\theta)Z(z) = 0 \Rightarrow$$

Dividindo ambos os lados por  $[R(\rho)\Theta(\theta)Z(z)]$ , ficamos com

$$\frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} + k^2 = 0 \Rightarrow$$

E ainda, isolando o termo com derivada em  $z$ ,

$$\frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} + k^2 = - \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} \quad (6)$$

Dessa forma, percebe-se que o lado esquerdo depende de  $\rho$  e  $\theta$ , enquanto que o lado direito depende somente de  $z$ .

$$\frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} + k^2 = - \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = \beta^2. \quad (7)$$

Agora ficamos com duas equações,

$$\frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} = (\beta^2 - k^2). \quad (8)$$

Resolvendo cada termo separadamente,

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} &= \beta^2 \Rightarrow \\ \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} - \beta^2 Z(z) &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

A expressão (9) é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem linear e homogênea que pode ser resolvida supondo,

$$Z(z) = e^{pz}. \quad (10)$$

Seja a equação (10) solução para eq. (9). Logo,

$$\frac{dZ(z)}{dz} = pe^{pz}. \quad (11)$$

$$\frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = p^2 e^{pz}. \quad (12)$$

Substituindo as eqs. (10), (11) e (12) em eq. (9),

$$\begin{aligned} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} - \beta^2 Z(z) &= 0 \Rightarrow \\ p^2 e^{pz} - \beta^2 e^{pz} &= 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$p = \pm\beta$$

A a solução geral para essa EDO é dada pelo princípio superposição,

$$\begin{aligned} Z(z) &= ae^{-j\beta z} + be^{j\beta z} \Rightarrow \\ Z_\beta(z) &= A_\beta \text{sen } \beta z + B_\beta \text{cos } \beta z \end{aligned} \quad (13)$$

Esta é a solução para a primeira coordenada  $z$ . Voltando para a equação (8),

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} &= (\beta^2 - k^2) \Rightarrow \\ \frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) &= (\beta^2 - k^2) - \frac{1}{\rho^2 \Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} \Rightarrow \end{aligned}$$

multiplicando ambos os membros da equação por  $\rho^2$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) &= (\beta^2 - k^2) \rho^2 - \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} \Rightarrow \\ \frac{\rho}{R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) - (\beta^2 - k^2) \rho^2 &= -\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Observe que cada equação depende apenas uma variável: do lado esquerdo a dependência é somente em  $\rho$ , do lado direito a dependência é só em  $\theta$ . Logo, estas equações devem ser separadas por uma constante.

$$\frac{\rho}{R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + (k^2 - \beta^2) \rho^2 = -\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} = m^2 \quad (15)$$

Resolvendo em  $\theta$ ,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} &= m^2 \Rightarrow \\ \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} + m^2 \Theta(\theta) &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

É fácil ver que a Eq. (16) possui a mesma forma da Eq. (9) e deve ter o mesmo método de solução, assim,

$$\Theta(\theta) = Ce^{im\theta} + De^{-im\theta}. \quad (17)$$

A Eq. (17) pode ser reescrita utilizando a relação de Euler,

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta$$

$$e^{-i\theta} = \cos \theta - i \operatorname{sen} \theta$$

Logo,

$$\begin{aligned} \Theta(\theta) &= C (\cos m\theta + i \operatorname{sen} m\theta) + D (\cos m\theta - i \operatorname{sen} m\theta) \Rightarrow \\ \Theta(\theta) &= (C + D) \cos m\theta + i(C - D) \operatorname{sen} m\theta \Rightarrow \end{aligned}$$

Onde C e D são constantes arbitrárias, e  $i = \sqrt{-1}$

$$\Theta_m(\theta) = c_m \cos m\theta + d_m \operatorname{sen} m\theta. \quad (18)$$

Quando,  $m = 0$ , a Eq. (18) resulta em:

$$\Theta_0(\theta) = c_0 \quad (19)$$

Por fim, resolvendo a Eq. (14) em  $\rho$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + (k^2 - \beta^2) \rho^2 &= m^2 \Rightarrow \\ \frac{\rho}{R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + (k^2 - \beta^2) \rho^2 - m^2 &= 0. \end{aligned}$$

Seja,

$$\begin{aligned} k_\rho^2 &= (k^2 - \beta^2). \\ \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + (k_\rho^2 \rho - \frac{m^2}{\rho}) R(\rho) &= 0 \Rightarrow \\ \frac{d\rho}{d\rho} \frac{dR(\rho)}{d\rho} + \rho \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + (k_\rho^2 \rho - \frac{m^2}{\rho}) R(\rho) &= 0 \Rightarrow \\ \rho \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{dR(\rho)}{d\rho} + (k_\rho^2 \rho - \frac{m^2}{\rho}) R(\rho) &= 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

multiplicando ambos os membros por  $\rho$ ,

$$\rho^2 \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} + (k_\rho^2 \rho^2 - m^2) R(\rho) = 0. \quad (20)$$

Com o intuito de facilitar a resolução da Eq. (20) será feita a seguinte mudança de variável.

$$\xi = k_\rho \cdot \rho. \quad (21)$$

Desta forma, as derivadas da Eq. (20) serão calculadas em função de  $\xi$ . Logo,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\rho} &= \frac{d\xi}{d\rho} \frac{d}{d\xi} = \frac{d(k_\rho \rho)}{d\rho} \frac{d}{d\xi} = k_\rho \frac{d\rho}{d\rho} \frac{d}{d\xi} = k_\rho \frac{d}{d\xi} \Rightarrow \\ &\frac{d}{d\rho} = k_\rho \frac{d}{d\xi}. \end{aligned} \quad (22)$$

E ainda,

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\rho^2} &= \frac{d}{d\rho} \left( \frac{d}{d\rho} \right) = \left( k_\rho \frac{d}{d\xi} \right) \left( k_\rho \frac{d}{d\xi} \right) = k_\rho^2 \frac{d^2}{d\xi^2} \Rightarrow \\ &\frac{d^2}{d\rho^2} = k_\rho^2 \frac{d^2}{d\xi^2}. \end{aligned} \quad (23)$$

Substituindo as expressões (21), (22) e (23) na Eq. (20),

$$\begin{aligned} k_\rho^2 \rho^2 \frac{d^2 R(\rho)}{d\xi^2} + k_\rho \rho \frac{dR(\rho)}{d\xi} + (k_\rho^2 \rho^2 - m^2) R(\rho) &= 0 \Rightarrow \\ \xi^2 \frac{d^2 R}{d\xi^2} + \xi \frac{dR}{d\xi} + (\xi^2 - v^2) R &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

A Eq. (24) possui a forma de uma Equação Diferencial de Bessel e pode ser resolvida pelo método de Frobenius. Observe que a Eq. (24) é da mesma forma que a equação abaixo que será utilizada para construir a solução.

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - v^2) y = 0 \quad (25)$$

Na resolução de (25) considere  $v \geq 0$ . Então, para resolver (25), com  $x_0 = 0$  supomos uma solução na forma,

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+p}. \quad (26)$$

$$y' = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (n+p) x^{n+p-1}. \quad (27)$$

$$y'' = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (n+p)(n+p-1) x^{n+p-2}. \quad (28)$$

Substituindo (26), (27) e (28) em (25),

$$x^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)(n+p-1)x^{n+p-2} + x \sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)x^{n+p-1} \\ + (x^2 - v^2) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+p} = 0.$$

Incorporando  $x^2$  e  $x$  em seus respectivos somatórios,

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)(n+p-1)x^{n+p} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)x^{n+p} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+p+2} \\ - v^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+p} = 0 \Rightarrow$$

então,

$$x^p \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)(n+p-1)x^n + \sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)x^n + \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+2} \right. \\ \left. - v^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \right\} = 0. \quad (29)$$

É possível perceber que o terceiro termo da somatória não está com o mesmo expoente das demais. Logo, a seguinte mudança de variável nos índices é proposta, seja  $k = n + 2$ , ou seja,  $n = k - 2$ . Assim,

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+2} = \sum_{k=2}^{\infty} a_{k-2} x^k. \quad (30)$$

Como os índices são mudos, é possível voltar para o índice  $n$  sem prejuízos na solução.

$$\sum_{k=2}^{\infty} a_{k-2} x^k = \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2} x^n. \quad (31)$$

Substituindo (31) em Eq. (29),

$$x^p \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)(n+p-1)x^n + \sum_{n=0}^{\infty} a_n(n+p)x^n + \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2}x^n - v^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \right\} = 0. \quad (32)$$

Agrupando as somas que começam em  $n = 0$ ,

$$\begin{aligned} x^p \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} a_n[(n+p)(n+p-1) + (n+p) - v^2]x^n + \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2}x^n \right\} &= 0 \Rightarrow \\ x^p \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} a_n[(n+p)(n+p-1+1) - v^2]x^n + \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2}x^n \right\} &= 0 \Rightarrow \\ x^p \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} a_n[(n+p)^2 - v^2]x^n + \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2}x^n \right\} &= 0. \end{aligned} \quad (33)$$

Expandindo dois termos para que as somas comecem sob o mesmo índice,

$$\begin{aligned} x^p \left\{ a_0[(p)^2 - v^2]x^0 + a_1[(1+p)^2 - v^2]x^1 + \sum_{n=2}^{\infty} a_n[(n+p)^2 - v^2]x^n + \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2}x^n \right\} &= 0 \Rightarrow \\ x^p \left\{ a_0[p^2 - v^2] + a_1[(1+p)^2 - v^2]x + \sum_{n=2}^{\infty} a_n[(n+p)^2 - v^2]x^n + \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2}x^n \right\} &= 0. \end{aligned} \quad (34)$$

Então, podemos concluir que

$$a_0[(p)^2 - v^2] = 0. \quad (35)$$

Mas, se

$$a_0 \neq 0 \Rightarrow p^2 - v^2 = 0 \Rightarrow p^2 = v^2 \Rightarrow p = \pm v. \quad (36)$$

Adotando  $p = +v$ . Analisando a equação que contém o termo  $a_1$ ,

$$\begin{aligned}
a_1[(1+p)^2 - v^2]x &= 0 \Rightarrow \\
a_1[p^2 + 2p + 1 - v^2]x &= 0 \Rightarrow \\
a_1[v^2 + 2v + 1 - v^2] &= 0 \Rightarrow \\
a_1[2v + 1] &= 0.
\end{aligned} \tag{37}$$

Através da Eq. (37) é possível concluir que para  $v \geq 0$ ,  $a_1 = 0$ . Quando esta condição é satisfeita todos os demais termos que depende de  $a_1$  também devem ser iguais a zero.

$$a_{2n+1} \dots = a_5 = a_3 = a_1 = 0. \tag{38}$$

Por fim a Eq. (34) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
x^v \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} x^n (a_n [(n+v)^2 - v^2] + a_{n-2}) \right\} &= 0 \Rightarrow \\
x^v \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} x^n (a_n [n^2 + 2nv + v^2 - v^2] + a_{n-2}) \right\} &= 0 \Rightarrow \\
x^v \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} x^n (a_n [n^2 + 2nv] + a_{n-2}) \right\} &= 0.
\end{aligned} \tag{39}$$

Logo, a partir de (39) é possível achar a relação de recorrência geral.

$$\begin{aligned}
(a_n [n^2 + 2nv] + a_{n-2}) &= 0 \Rightarrow \\
a_n &= \frac{-a_{n-2}}{n^2 + 2nv} \Rightarrow \\
a_n &= \frac{-a_{n-2}}{n(n+2v)} \text{ para } n = 0,1,2,3,4 \dots
\end{aligned} \tag{40}$$

Mas, recorde que os termos ímpares são todos nulos. Assim, equação (40) acima se torna,

$$\begin{aligned}
a_{2n} &= \frac{-a_{2n-2}}{2n(2n+2v)} \Rightarrow \\
a_{2n} &= \frac{-a_{2n-2}}{2^2 n(n+v)} \text{ para } n = 1,2,3 \dots
\end{aligned} \tag{41}$$

Esta é a equação de recorrência geral que nos permite descobrir os índices  $a_{2n}$  e construir a solução geral para (25). Calculando alguns termos,

$$\begin{aligned}
a_2 &= \frac{-a_0}{2^2 1! (1+v)}. \\
a_4 &= \frac{-a_2}{2^2 2! (2+v)} = \frac{1}{2^2 2! (2+v)} \frac{-(-a_0)}{2^2 1! (1+v)} = \frac{a_0}{2^4 2! (1+v)(2+v)}. \\
a_6 &= \frac{-a_0}{2^6 3! (1+v)(2+v)(3+v)}. \\
a_8 &= \frac{a_0}{2^8 4! (1+v)(2+v)(3+v)(4+v)}. \\
a_{10} &= \frac{-a_0}{2^{10} 5! (1+v)(2+v)(3+v)(4+v)(5+v)}.
\end{aligned}$$

Se continuarmos esse processo chegaremos em

$$a_{2n} = \frac{(-1)^n a_0}{2^{2n} n! [(1+v)(2+v) \dots (n+v)]}. \quad (42)$$

Para tal equação é comum a seguinte substituição

$$a_0 = \frac{1}{2^v \Gamma(1+v)}. \quad (43)$$

Substituindo em (42),

$$\begin{aligned}
a_{2n} &= \frac{(-1)^n}{2^{2n} n! [(1+v)(2+v) \dots (n+v)]} \frac{1}{2^v \Gamma(1+v)} \\
&= \frac{(-1)^n}{2^{2n+v} n! [\Gamma(1+v)(1+v)(2+v) \dots (n+v)]} \Rightarrow \\
a_{2n} &= \frac{(-1)^n}{2^{2n+v} n! [\Gamma(1+v)(1+v)(2+v) \dots (n+v)]}. \quad (44)
\end{aligned}$$

A função gama possui a seguinte propriedade,

$$\Gamma(1+x) = x\Gamma(x).$$

E assim,

$$\begin{aligned}
\Gamma(1+(1+v)) &= \Gamma(2+v) = (1+v)\Gamma(1+v) \\
\Gamma(3+v) &= (2+v)\Gamma(2+v) \\
\Gamma(4+v) &= (3+v)\Gamma(3+v) \\
\Gamma(5+v) &= (4+v)\Gamma(4+v)
\end{aligned}$$

Repetindo esse processo  $n$  vezes

$$\Gamma(1 + (n + v)) = (n + v)\Gamma(n + v) \quad (45)$$

Substituindo (44) na equação (42),

$$a_{2n} = \frac{(-1)^n}{2^{2n+v} n! [\Gamma(1 + n + v)]}. \quad (46)$$

E então,

$$\begin{aligned} y &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+p} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} x^{2n+v} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2^{2n+v} n! [\Gamma(1 + n + v)]} x^{2n+v} \Rightarrow \\ y &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! [\Gamma(1 + n + v)]} \left(\frac{x}{2}\right)^{2n+v}. \end{aligned} \quad (47)$$

E esta é a função de Bessel de primeira espécie, e tal solução pode ser reescrita da forma como se segue abaixo:

$$J_v(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! [\Gamma(1 + n + v)]} \left(\frac{x}{2}\right)^{2n+v}. \quad (48)$$

Observe que, se  $p = -v$ , a segunda para a função de Bessel podese obter a partir de (48),

$$J_{-v}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! [\Gamma(1 + n - v)]} \left(\frac{x}{2}\right)^{2n-v}. \quad (49)$$

Entretanto, deseja-se obter uma solução geral para a Eq. (24), a saber:

$$\xi^2 \frac{d^2 R}{d\xi^2} + \xi \frac{dR}{d\xi} + (\xi^2 - v^2)R = 0. \quad (24)$$

Logo, a solução em  $R(\rho)$  é dada por,

$$R(\rho) = E_v J_v(k_\rho \rho) + F_v J_{-v}(k_\rho \rho). \quad (50)$$

Onde  $J_v(k_\rho \rho)$  e  $J_{-v}(k_\rho \rho)$  são funções de Bessel de primeira espécie e  $v$  não é inteiro, e de ordem  $v$  e  $-v$ . Assim, a solução geral da Eq. (1) é dada por,

$$\psi(\rho, \theta, z) = \sum_{v=0}^n \sum_{k \neq 0}^n \{ [E_v J_v(k_\rho \rho) + F_v J_{-v}(k_\rho \rho)] \cdot (c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta) \cdot (A_\beta \sin \beta z + B_\beta \cos \beta z) \}. \quad (51)$$

Esta é a solução geral da equação de onda, considerando um  $\nu$  não inteiro. Contudo,  $\nu$  for inteiro a solução geral se torna,

$$\psi(\rho, \theta, z) = \sum_{v=0}^n \sum_{k \neq 0}^n \{ [E_v J_v(k_\rho \rho) + F_v N(k_\rho \rho)] \cdot (c_m \cos m\theta + d_m \sin m\theta) \cdot (A_\beta \sin \beta z + B_\beta \cos \beta z) \}. \quad (52)$$