



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE CAMPUS FORTALEZA**

**DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES**

DOUGLAS CAMPOS DE SOUZA

**EFEITO DA ADICÃO DO ZnO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO
 $BiVO_4$ PARA USO EM COMPONENTES ELETRÔNICOS E DE
TELECOMUNICAÇÕES**

FORTALEZA

2020

DOUGLAS CAMPOS DE SOUZA

**EFEITO DA ADIÇÃO DO ZnO NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DO BiVO₄ PARA USO EM COMPONENTES
ELETRÔNICOS E DE TELECOMUNICAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações. Área de concentração: Micro-ondas e Óptica Integrada.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S729c Souza, Douglas Campos.
EFEITO DA ADIÇÃO DO ZnO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO BiVO₄ PARA USO EM COMPONENTES ELETRÔNICOS E DE TELECOMUNICAÇÕES / Douglas Campos Souza. - 2020. 91 f.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Engenharia de Telecomunicações, Campus Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra .

Coorientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia .

1. Eletrocerâmicas. 2. BiVO₄. 3. Antenas ressoadoras dielétricas. I. Título.

CDD 621.382

DOUGLAS CAMPOS DE SOUZA

**EFEITO DA ADIÇÃO DO ZnO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS
DO BiVO₄ PARA USO EM COMPONENTES ELETRÔNICOS E DE
TELECOMUNICAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações. Área de concentração: Micro-ondas e Óptica Integrada

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia (Coorientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Ronaldo Glauber Maia de Oliveira
Secretaria da Educação do Ceará (SEDUC)

Prof. Dr. Raimundo Valmir Leite Filho
Universidade Vale do Acaraú - UVA

Aos meus familiares, em especial minha mãe Rosa Helena, que sempre acredita em mim, em memória do meu pai José Manoel, a minha esposa Tatiana e aos meus filhos Ana Beatriz e Bruno que são a razão de todos os dias eu correr atrás dos meus sonhos e objetivos pois, se for bom para mim, será bom para eles também.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelas oportunidades que foram dadas na minha vida, por ter me dado a saúde e força necessária para as caminhadas diárias.

Agradeço a minha família (minha mãe, meus filhos e minha esposa) por sempre estarem ao meu lado e incentivando.

Ao IFCE por ter sido minha casa praticamente pelos últimos 20 anos, desde de janeiro de 2000 quando entrei para fazer o Ensino Médio e hoje, vinte anos depois, buscando mais uma qualificação profissional.

Ao Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia por ter me ajudado no início da caminhada sobre as linhas de pesquisa, por ter me apresentado ao Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC) e iniciado as orientações.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra por ter me dado a oportunidade de ingressar como pesquisador no LOCEM e aceitado ser o orientador dessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Glauber Maia de Oliveira por ter sido o grande companheiro nesses dois anos de pesquisa, o grande responsável por me ensinar todos os passos da pesquisa científica, que dedicou muito do seu tempo em me ajudar e orientar na realização dos estudos.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Telecomunicações do IFCE e ao curso de Bacharelado em Engenharia de Telecomunicações onde tudo começou.

RESUMO

Neste trabalho o principal foco foi obter componentes dielétricos cerâmicos com constante dielétrica alta, baixas perdas dielétricas, estabilidade térmica, com boa largura de banda, ganho e eficiência. A caracterização dielétrica foi realizada nas regiões de radiofrequências (RF) e micro-ondas (MW). Foi feito um estudo das propriedades com variação da temperatura para possível aplicação em dispositivos de RF e MW.

Foram estudadas também as propriedades estruturais e dielétricas da fase monoclinica da matriz cerâmica BiVO_4 (BVO), com adição em massa de óxido de zinco (ZnO), nas proporções de 25, 50 e 75%. O método de reação em estado sólido foi usado para a produção dos pós BVO. Após a calcinação, a 500°C , foi feita a análise de difração de raios-X para a caracterização da estrutura e da composição das amostras, comprovadas através do refinamento *Rietveld*. As amostras foram prensadas na forma de cilindros e sinterizadas a 800°C . As simulações numéricas foram realizadas, mostrando razoável concordância com os dados experimentais. Vale salientar que os materiais cerâmicos são úteis para a aplicação em dispositivos de antenas, em sistemas de comunicações via satélite, radar, recepção de rádio.

Palavras-chave: Eletrocerâmicas; BiVO_4 ; Antenas ressoadoras dielétricas.

ABSTRACT

In this work the main focus was to obtain ceramic dielectric components with high dielectric constant, low dielectric losses, and thermal stability, with good bandwidth, gain and efficiency. The dielectric characterization was performed in the radio frequency (RF) and microwave (MW) regions. A study of the properties with temperature variation was made for possible application in RF and MW devices.

The structural and dielectric properties of the monoclinic phase of the BiVO₄ ceramic matrix (BVO) were also studied, with mass addition of zinc oxide (ZnO), in the proportions of 25, 50 and 75%. The solid state reaction method was used for the production of BVO powders. After calcination, at 500°C, an X-ray diffraction analysis was carried out to characterize the structure and composition of the samples, confirmed through the Rietveld refinement. The samples were pressed in cylinders and sintered at 800°C. Numerical simulations were performed, showing reasonable agreement with the experimental data. It is worth mentioning that ceramic materials are useful for application in antenna devices, in satellite communications systems, radar and radio reception.

Keywords: Electroceramics; BiVO₄; Dielectric resonating antennas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do BiVO ₄	13
Figura 2 - Geometria da Lei de Bragg para a difração de raios X (planos de cristal hkl).....	17
Figura 3 - Ilustração dos quatro principais mecanismos de polarização.....	23
Figura 4 - Campo elétrico uniforme manifestado dentro de um capacitor.....	25
Figura 5 - Desenvolvimento de polarização por um processo de difusão lenta	26
Figura 6 - a) $\epsilon'' \times f$, b) $\epsilon' \times f$ e c) $\epsilon' \times \epsilon''$ associado ao modelo Havriliak-Negami.....	30
Figura 7 - a) ϵ'' , b) $\epsilon' \times f$ e c) plano de $\epsilon'' \times \epsilon'$ associado ao modelo Havriliak-Negami.....	31
Figura 8 - Determinação de Δf para a medição do fator de qualidade.....	32
Figura 9 - Estrutura para medidas de ϵ' e $\tan \delta$ pelo método Hakki e Coleman	34
Figura 10 - DRA cilíndrica vista. a) diagonal superior, b) lateral e c) lateral ampliada.....	38
Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental.....	44
Figura 12 - Amostras de BiVO ₄ com adição de ZnO nas proporções 25,50 e 75% para análise em MW.....	46
Figura 13 - Difratoograma para amostras de BVO e BVO-ZnO.....	50
Figura 14 - Concentração de ZnO nas amostras.....	53
Figura 15 - Coeficiente de temperatura da frequência ressonante em amostras de BVO, BVZ25, BVZ50, BVZ75 e ZnO.....	54
Figura 16 - Construção da DRA cilíndrica no software HFSS.....	54
Figura 17 - Coeficiente de reflexão para DRA proveniente de BVO e adições de ZnO.....	56
Figura 18 - Impedância da parte real e imaginária, experimental e simulada de ressoadores dielétricos BVO-ZnO.....	57
Figura 19 - Cartas de Smith com impedância (Z) de entrada.....	58
Figura 20 - Ganho total do monopólio DRA.....	60
Figura 21 - Intensidade observada e calculada do padrão de difração do pó de BiVO ₄	63
Figura 22 - Difração de raios-X (XRD) de amostras sinterizadas a 700°C / 4h.....	64
Figura 23 - Dependência das partes real e imaginária da impedância com frequência em diferentes temperaturas para a) BVO e b) BVZ25.....	66
Figura 24 - Condutividade real com freq. em diferentes temperaturas BVO e BVZ25.....	68
Figura 25 - Dependência do ANC com a temp. para os compósitos a) BVO e b) BVZ25.....	69
Figura 26 - Os gráficos de Arrhenius para a) BVO e b) todas as amostras com dependência de σ_{DC} e $f_{MÁX}$ (pico) vs $1000 / T$	70
Figura 27 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC) para todas as amostras.....	71
Figura 28 - Adições de gráfico de Nyquist de BVO e BVZ25 com um circuito elétrico equivalente.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre as grandezas e medidas de impedância complexa.....	29
Tabela 2 –Dimensões das amostras de cerâmicas BVO-ZnO produzidas para as medidas em Micro ondas.....	46
Tabela 3- Parâmetros refinados para o BVO e BVZ.....	51
Tabela 4- Valores da constante dielétrica (ϵ), tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$), fator de qualidade (Q) e τf	51
Tabela 5 - Frequência de ressonância (f_r), ganho realizado, eficiência de radiação, largura de banda (BW) e diretividade em estudo com valores experimentais da matriz cerâmica BVO.....	55
Tabela 6 - Parâmetros obtidos pela simulação da Carta de Smith.....	56
Tabela 7 - Valores dos componentes das linhas de impedância da matriz cerâmica BVO e suas respectivas adições de ZnO.....	59
Tabela 8 - Dados de refinamento de <i>Rietveld</i> para os padrões de amostra BVO obtidos por difração de raios-X.....	63
Tabela 9 - Dados de refinamento de <i>Rietveld</i> para os padrões de amostra BVO-BVZ obtidos a partir de difração de raios-X.....	65
Tabela 10 - Os valores de Z' , Z'' , ϵ e σ_{dc} para todas as amostras a 1 Hz.....	67
Tabela 11 - Energias de ativação para as amostras BVO-ZnO e RF à temperatura ambiente, ϵ e $\tan \delta$	70
Tabela 12 - Valores de TCC por amostras.....	71
Tabela 13 - Ajuste de parâmetro de circuito equivalente para BVO, BVZ25, BVZ50 e BVZ75.....	73

SUMÁRIO^[DCdS1]

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Motivação para o trabalho e justificativa.....	11
1.2 Estrutura do trabalho.....	11
1.3 Materiais cerâmicos de estrutura scheelite.....	12
1.4 Cerâmica Vanadato de Bismuto (BiVO ₄).....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 Materiais Dielétricos.....	15
3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	17
3.3 Picnometria.....	19
3.4 Capacitores.....	20
3.5 Relaxação Dielétrica.....	22
3.6. Espectroscopia de Impedância (EI).....	26
3.6.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância.....	27
3.6.2 Modelo de Havriliak-Negami.....	30
3.7 Estudo das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas.....	31
3.7.1 O método Hakki-Coleman.....	33
3.7.2 Coeficiente de temperatura na frequência ressonante (τ_f).....	35
3.7.3 Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA).....	36
3.7.3.1 Análise da DRA cilíndrica.....	37
3.7.3.2 Simulação numérica.....	40
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	44
4.1 Fabricação de amostras cerâmicas de BVO com adições de ZnO.....	45
4.2 Medidas em radiofrequência (RF).....	47
4.2.1 Em temperatura ambiente.....	47
4.2.2 Com variação de temperatura.....	47
4.3 Medidas em Micro-ondas (MW).....	48
4.3.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f).....	48
4.4 Medidas e simulação numérica das Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA).....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1 Análise de Micro-ondas (MW).....	50

5.2 Análise de Radiofrequência (RF).....	61
6 CONCLUSÕES.....	75
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	77
8 REFERÊNCIAS.....	78
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	86
ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICO INTERNACIONAL.....	86
PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE.....	87

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o campo das comunicações sem fio vem passando por um crescimento revolucionário visivelmente percebido pela evolução dos telefones celulares nos últimos anos. O sucesso da segunda geração (2G) dos serviços de comunicação celular motivou o desenvolvimento da terceira geração (3G) com transmissão em banda larga e da quarta geração (4G) com ultra velocidade, projetada para tráfego de multiserviços baseadas em protocolo IP. O componente ou dispositivo crucial para as redes de comunicação sem fio é a antena. Hoje, nossas cidades são preenchidas com antenas de diferentes tipos e formas, dependendo da aplicação, para conectar dispositivos portáteis, com baixa potência, multifuncional e *multi-band* (LUK; LEUNG, 2003). Todos esses requisitos exigem o desenvolvimento de antenas altamente eficientes, de baixo perfil e tamanho reduzido, que possam ser incorporados a esses dispositivos. Essa é uma das premissas para a IoT¹ (*Internet of Things*).

Nas últimas décadas, duas classes de antenas foram estudadas e amplamente relatadas em estudos de materiais: as antenas de microstrip e as antenas ressoadoras dielétricas (DRA). O uso de ressoadores dielétricos como antenas foi proposto pelo professor S. A. Long no início dos anos oitenta (LUK; LEUNG, 2003) e são altamente adequadas para o desenvolvimento dos atuais sistemas de comunicação sem fio.

Com o aumento da demanda por dispositivos eletrônicos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, a caracterização das propriedades de novos materiais cerâmicos torna-se essencial para o avanço nos processos de fabricação destes dispositivos, operando na faixa de Radiofrequência (RF) e Micro-ondas (MW) (OLIVEIRA, 2012), sendo relevante neste processo, baixa temperatura de sinterização dos materiais para serem utilizados em “circuitos integrados híbridos”, encapsulados em cerâmica, onde componentes eletrônicos são integrados a componentes microeletrônicos. Materiais cerâmicos de óxido dielétrico têm revolucionado a indústria de comunicação sem fio por micro-ondas por reduzir o tamanho e o custo dos filtros, osciladores e antenas tanto para aplicações em redes de telefonia celular quanto para Sistemas de Posicionamento Global (GPS). Tecnologias de comunicação sem fio

¹ IoT (*Internet of Things*) que significa Internet das Coisas, é um termo amplo que significa mais do que apenas um objeto conectado à internet de qualquer maneira. Cada dispositivo inserido em uma rede IoT possuirá funções e tarefas específicas, sendo essas ativadas em comunicação direta com dispositivos similares, em uma rede local, ou diretamente através da Internet.

demandam de materiais com funções e requisitos especializados como a importância cada vez maior da miniaturização dos componentes.

1.1 Motivação para o trabalho e justificativa

Um ressonador dielétrico é um componente eletromagnético que exhibe ressonância com propriedades peculiares para uma faixa estreita de frequência e os compósitos cerâmicos são materiais que apresentam características mecânicas, magnéticas ou dielétricas que podem ser controladas através de projetos que atendem as especificações de um sistema de transmissão sem fio (BESSA, 2018).

Os materiais dielétricos desempenham um papel fundamental na sociedade global. A fim de atender às especificações dos sistemas atuais e futuros, são necessários componentes de micro-ondas aprimorados ou novos baseados em materiais dielétricos dedicados e novos projetos. O recente progresso na telecomunicação por micro-ondas, radiodifusão por satélite e Sistemas Inteligentes de Transporte (ITS) resultou em uma crescente demanda por ressonadores dielétricos (RD) (SEBASTIAN; UBIC; JANTUNEN, 2017). Ressonadores dielétricos geralmente consistem de um material cerâmico que possui alta permissividade e baixo fator de dissipação

Este trabalho teve como motivação o desenvolvimento de material com baixa temperatura de sinterização, de fácil fabricação e que possuísse características termoestáveis em radiofrequência com Coeficiente de Variação da Capacitância com a Temperatura (TCC) próximo de zero e em micro-ondas, com τ_f na faixa de -10 ppm/°C a +10 ppm/°C) e que funcione eficientemente como capacitores e antena ressoadora dielétrica (DRA). Portanto, o BVO se apresenta como candidato a matriz de estudo, principalmente pela sua baixa temperatura de sinterização (LTCC).

1.2 Estrutura do trabalho

Este trabalho está organizado em oito capítulos. O primeiro capítulo faz uma apresentação do trabalho, motivação, caracterização de materiais cerâmicos do tipo Scheelite com estrutura ABO_4 , trata da estrutura BiVO_4 (BVO) e as possíveis adições. O segundo capítulo traz a justificativa do trabalho e seus objetivos. A fundamentação teórica é dada no capítulo 3, abordando materiais dielétricos, difração de Raios-X, picnometria, capacitores, tipos de relaxação, espectroscopia de impedância, circuitos equivalentes, micro-ondas e simulação numérica. Em seguida, os procedimentos experimentais, no capítulo 4, onde é

descrito todo o processo de pesquisa, produção e análise das amostras BVO, BVZ25, BVZ50 e BVZ75. Já o capítulo 5 aborda os resultados e discussões em função das medidas obtidas experimentalmente. O capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho, seguidas das perspectivas futuras no capítulo 7 finalizando com as referências no capítulo 8

1.3 Materiais cerâmicos de estrutura scheelite

Os materiais com estrutura scheelite apresentam condução iônica e eletrônica mistas, características importantes e de interesse para aplicação como catalisadores em materiais oxidados. Também são possíveis candidatos para uso como eletrólitos ou materiais catódicos em células de combustível de óxido sólido (HOFFART et al., 1994), normalmente ocorrendo a adsorção de oxigênio na reação catódica em sistemas eletroquímicos. Este é um tipo de estrutura muito simples e flexível para a substituição. Dependendo da composição, as scheelites podem ser essencialmente inativos ou altamente ativos (SLEIGHT; LINN, 1976).

Na literatura, há registro de três fases: scheelite monoclinica, scheelite tetragonal e tetragonal zircon, de estrutura da célula unitária para BVO. A transição de fase reversível no BVO ocorre entre estrutura de scheelite monoclinica e estrutura de scheelite tetragonal a cerca de 255°C, transitando de uma fase ferroelástica para paraelástica, enquanto que a transição irreversível da estrutura do tipo tetragonal zircon para o BVO monoclinico ocorre após o tratamento térmico a 400-500°C (POOKMANEE; KOJINOK; PHANICHPHANT, 2012), quando preparado por reação de estado sólido em altas temperaturas (BHATTACHARYA; MALLICK; HARTRIDGE, 1997).

A estrutura de BVO de tipo scheelite consiste em tetraedros VO_4 isolados que estão conectados a um canto por dodecaedro BiO_8 (LIU et al., 2015), ou seja, a estrutura scheelite pode ser representada pela fórmula geral para óxidos do tipo ABO_4 . Portanto o cátion (A) é coordenado para oito oxigênios de oito diferentes tetraedros, com simetria da estrutura scheelite centrada no corpo tetragonal (SLEIGHT; LINN, 1976).

1.4 Cerâmica Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

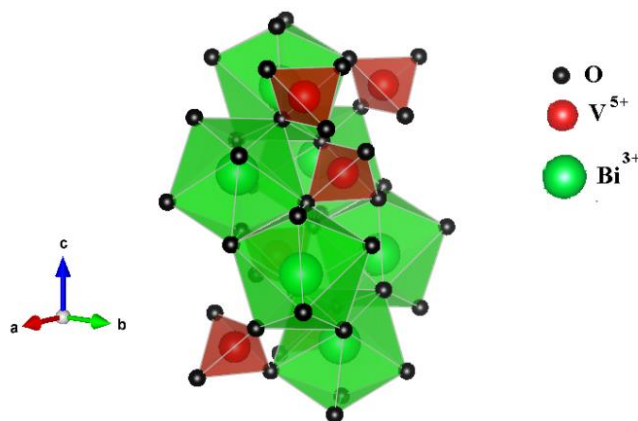
Cerâmicas dielétricas a base de pentóxido de vanádio são boas candidatas como materiais de LTCC, por conta do seu baixo ponto de fusão em torno de 690°C. Estas, quando associado ao óxido de bismuto, mudam de estado em aproximadamente 817°C, podendo apresentar propriedades fotocatalíticas, ferroelásticas, dielétricas e uso em pigmentos. O

BiVO_4 monoclinico possui uma constante dielétrica em micro-ondas alta (ϵ') ~ 68 e um fator de qualidade (Q_f) $\sim 8,000$ GHz, o que o torna um forte candidato para aplicações de dispositivos de micro-ondas (ressonadores dielétricos) e rádio frequência (capacitores) (SLEIGHT; LINN, 1976; VALANT; SUVOROV, 2004; YU; KUDO, 2006).

Pertencentes à família ABO_4 , mostrada na Figura 2, as cerâmicas a base de vanadado de bismuto são exploradas como potenciais dielétricos para LTCC por reagirem com temperatura de sinterização menor que 900°C (GU et al., 2015).

A matriz BVO estudada neste trabalho, é resultado da mistura de $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ e caracterizada por fase monoclinica, pertencente ao grupo espacial I2/a. As estruturas scheelite do tipo ABO_4 , a qual o BVO pertence, podem ser relacionadas com luminescência e possível comportamento ferroelétrico (LU, 1986).

Figura 1 - Estrutura do BiVO_4 .



Fonte: Oliveira (2020).

A adição de óxidos de baixo ponto de fusão é popularmente adotada para reduzir a temperatura de sinterização de materiais dielétricos e é o método mais usado para obtenção de melhorias na densificação e nas propriedades dielétricas de cerâmicas (OLIVEIRA, 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é estudar as propriedades elétricas e dielétricas da matriz cerâmica BiVO_4 adicionada com ZnO , buscando avaliar sua potencial aplicação como dispositivos que operam na faixa de radiofrequência e micro-ondas, tais como capacitores e antenas ressoadoras dielétricas (DRA).

2.2 Objetivos específicos

- Produzir a matriz cerâmica BiVO_4 , com a adição de ZnO ;
- Identificar a fase e a estrutura da matriz, adição e mistura através da difração de Raio X em conjunto com o refinamento Rietveld;
- Fazer um estudo completo das amostras na região de radiofrequência e micro-ondas;
- Estudar características importantes do material como densidade, constante dielétrica, tangente de perda, condutividade, TCC, τ_f , Espectroscopia de Impedância (EI), simulações de antenas e circuito elétrico;
- Fazer um estudo detalhado da estabilidade térmica do material, na faixa de micro-ondas e radiofrequência;
- Analisar o funcionamento dos compósitos como DRA;
- Identificar as grandezas envolvidas nos circuitos equivalentes a serem trabalhados;
- Avaliar os resultados e apresentar perspectivas futuras do trabalho.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Materiais Dielétricos

A palavra dielétrico se refere a um material que permite a passagem do campo elétrico ou fluxo elétrico e não de partículas, ou seja, o dielétrico não permite a passagem de nenhuma partícula, incluindo o elétron. Assim, não há a condução de corrente elétrica. Todo material dielétrico real é imperfeito, e assim, permite em certo nível a passagem de pequena quantidade de partículas (OLIVEIRA, 2020).

Mesmo pertencentes à família dos materiais caracterizados como bons isolantes, os materiais dielétricos apresentam um comportamento condutivo quando submetidos a campos elétricos, magnéticos ou eletromagnéticos. Tal condutividade pode ser observada através de polarização induzida e quando submetidos a campos elétricos, a polarização varia linearmente com o campo, magnetização se submetidos a campos magnéticos e irradiação quando submetidos à excitação eletromagnética, entre outras. Os principais materiais dielétricos pertencem à classe de materiais cerâmicos e são normalmente chamados de Eletrocerâmicos. Eles são amplamente utilizados em circuitos de micro-ondas, osciladores, filtros (RD), antenas dielétricas, capacitores e outros dispositivos que constituem os equipamentos eletrônicos e de telecomunicação (SANTOS, 2009).

Para Patterson e Bailey (2005, p. 509 e 510), alguns materiais sólidos apresentam comportamento dielétrico que podem ser de quatro tipos:

- Polarização da nuvem eletrônica em torno dos átomos.
Quando um campo elétrico externo é aplicado, a nuvem eletrônica é distorcida. A polarização resultante está diretamente relacionada à constante dielétrica. Anormalidades podem ser identificadas na constante dielétrica ou no índice de refração na frequência de ressonância e para os sólidos em frequências muito baixas.
- Movimento dos íons carregados.
Este efeito ocorre principalmente em cristais iônicos em que os íons positivos e negativos podem se mover uns com os outros e assim polarizar o cristal.
- Rotação de moléculas com momentos de dipolo permanentes.
Em um campo elétrico, os dipolos tendem a se alinhar com os campos elétricos, enquanto os efeitos térmicos tendem a se opor a esse alinhamento e, portanto, o fenômeno depende da temperatura.
- Blindagem dielétrica de gás eletrônico.
Este fenômeno é interessante para os metais, pois envolve interações de Coulomb em nuvens de gás de elétrons. Esta técnica de utilização da constante dielétrica com frequência depende do vetor de onda (PATTERSON; BAILEY, 2005).

O comportamento dos campos eletromagnéticos e suas interações com a natureza podem ser representados pelas equações de Maxwell, caracterizando os fenômenos eletromagnéticos. A relação de $\vec{B}$ com o $\vec{H}$, $\vec{D}$ com $\vec{E}$, e $\vec{J}$ com $\vec{E}$, são dados por:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (01)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (02)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (03)$$

onde:

$\vec{B}$ é a densidade de fluxo magnético ou indução magnética; μ é a permeabilidade magnética; $\vec{H}$ é o campo magnético; $\vec{D}$ é a densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico; ϵ é a constante dielétrica; $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico; $\vec{J}$ é o vetor denominado densidade de corrente elétrica e σ é a condutividade do material.

A explicação das propriedades físicas dos materiais é feita através da estrutura atômica identificada na teoria microscópica, representada aqui, pelos parâmetros: μ , ϵ e σ . A natureza desses parâmetros é diretamente associada com o efeito agregado de deformação da estrutura atômica e ao movimento de portadores de carga causado por campos eletromagnéticos.

Grande quantidade de fenômenos eletromagnéticos pode ser representada com poucas variáveis. É comum usarmos os valores relativos de μ e ϵ que são dados por:

$$\mu = \mu' \mu_0 \Rightarrow \mu' = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (04)$$

$$\epsilon = \epsilon' \epsilon_0 \Rightarrow \epsilon' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (05)$$

Precisamos lembrar que μ' e ϵ' são respectivamente, permeabilidade e constante dielétrica relativa (ou simplesmente constante dielétrica) e geralmente caracterizam as propriedades eletromagnéticas dos materiais. A dependência destes parâmetros com algumas variáveis físicas tais como temperatura, densidade, a intensidade de campo e frequência, deixa em aberto as possibilidades de resposta do material quanto a sua estrutura interna. No espaço livre, permeabilidade e constante dielétrica valem respectivamente: $\mu_0 = 1,257.10^{-6} \text{ H.m}^{-1}$ e $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

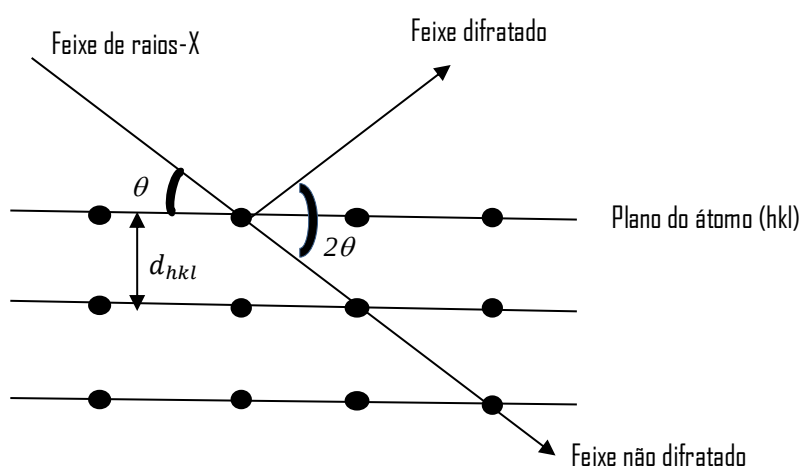
A difração de Raios-X (DRX) em pó é uma técnica usada para determinar a estrutura com a respectiva fase de um material cristalino, sua orientação, tamanho do cristalino, tensão, densidade de deslocamento e distâncias inter-reticulares, assim como os elementos que fazem parte dos compósitos (RAJALINGAM, 2015). Para a melhor eficiência desta técnica analítica, o pó deve estar finamente moído, homogeneizado e com massa média bem definida.

O princípio fundamental da DRX é que a interação de raios incidentes com a amostra produz um raio difratado quando a Lei de Bragg é satisfeita. A Lei de Bragg é dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (06)$$

onde n um número inteiro de o comprimento de onda da radiação eletromagnética (λ) com o ângulo de difração (θ), normalmente é conhecido como ângulo de Bragg e o espaçamento interplanar da rede em uma amostra cristalina, ou seja, a separação perpendicular (d_{hkl}), (TILLEY, 2006).

Figura 2 - Geometria da Lei de Bragg para a difração de raios X (planos de cristal hkl)



Fonte: Tilley (2006).

Os raios-X difratados são então detectados, processados e contados, ao digitalizar a amostra através de um ângulo no intervalo de 2θ , como mostra a Figura 2 acima. Todas as

possíveis direções de difração da rede devem ser atingidas devido à distribuição aleatória do material em pó. A conversão dos picos de difração em d-espaçamentos, permite a identificação do mineral, pois, cada mineral tem um conjunto de espaçamentos d únicos.

O método Rietveld foi inicialmente desenvolvido como um método de refinamento de estruturas cristalinas usando dados de difração. É um processo de minimização complexa que leva em consideração a soma das diferenças ponderadas e quadradas entre intensidades observadas e calculadas a cada passo em um padrão. O método Rietveld requer um conhecimento da estrutura cristalina aproximada de todas as fases de interesse (não necessariamente todas as fases presentes) em uma mistura (LIFSHIN, 1999).

Para o início do procedimento de refinamento, alguns principais parâmetros precisam ser ajustados, dos quais destacamos:

- Parâmetros de estrutura;
- Posições atômicas;
- Ocupações do sítio atômico;
- Parâmetros vibratórios térmicos atômicos, isotrópicos ou anisotrópicos;
- Perfil incluindo u, v, w e assimetria.

Os dados de entrada para um refinamento são semelhantes aos necessários para calcular um padrão de difração, isto é, simetria de grupo espacial, posições atômicas, ocupação do sítio e parâmetros de rede (LIFSHIN, 1999).

Com respeito ao método de Rietveld, os requisitos básicos para o refinamento são: medidas precisas de intensidade dadas no intervalo 2θ e um modelo próximo a estrutura real do cristal (SCHERRER, 1918).

Os parâmetros u, v e w de uma amostra padrão podem ser obtidos a partir do refinamento de Rietveld, obedecendo a Eq. (07):

$$\beta_{inst} = \sqrt{utg^2\theta + vtg\theta + w} \quad (07)$$

onde β_{inst} é a largura característica do instrumento.

Outra característica importante obtida no refinamento é o erro residual (R_{wp}), que é um fator de confiança do refinamento, é determinado pela Eq. (08).

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2}} \quad (08)$$

onde Y_i^{Obs} e Y_i^{Cal} são as intensidades observadas e calculadas para cada ponto e $w_i = \frac{1}{Y_i^{Obs}}$ é o peso médio (ponderação) para cada ponto. R_{wp} é o peso residual. Já o fator R esperado (R_{Exp}) identifica se o modelo é ideal para um dado padrão de difração observado, ou seja, para um bom refinamento o fator R_{Exp} deve sempre se aproximar do R_{wp} como mostra a Eq. (09).

$$R_{Exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (Y_i^{Obs})}} \quad (09)$$

Outro parâmetro de extrema importância para o refinamento é o χ^2 conhecido como “Goodness of Fit”, também conhecido como parâmetro G ou S_{GOF} , que é representado pela Eq. (10):

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{Exp}} \right)^2 \quad (10)$$

Um bom refinamento pelo método de Rietveld depende das condições relacionadas ao método e de condições não relacionadas, como preparação da amostra e contaminações com outros agentes, podendo afetar diretamente o refinamento.

3.3 Picnometria

A picnometria é um método usado para medida de densidade, também conhecido como método de Arquimedes. Tal técnica é utilizada para determinar a densidade das cerâmicas e comparar suas densificações com os resultados teóricos (OLIVEIRA, 2020).

Ao utilizar o princípio de Arquimedes, temos de acordo com a Eq. (11), que o volume do sólido é igual ao volume da água deslocada com a adição do sólido:

$$v_s = v'_a, \quad (11)$$

onde:

v_s = volume do sólido (cm^3), v'_a = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm^3).

E a massa da água deslocada será apresentada pela Eq. (12):

$$m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)}) \quad (12)$$

sendo:

m'_a = massa de água deslocada (g), m_a = massa de água (g), m_s = massa do sólido (g), $m_{p(a+s)}$ = massa do sistema água e sólido contidos no picnômetro (g).

E finalmente na Eq. (13) teremos a equação para o cálculo da densidade de amostra com qualquer geometria:

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_a}{m_a + (m_s - m_{p(a+s)})} \quad (13)$$

Para tal equação:

ρ_s = densidade do sólido (g/cm³), ρ_a = densidade da água a 25°C (g/cm³).

A massa do sólido é determinada utilizando uma balança analítica de precisão, bem como a massa do picnômetro vazio e contendo água destilada (OLIVEIRA, 2012).

3.4 Capacitores

Os capacitores executam importantes funções nos circuitos elétricos e eletrônicos, realizando diversas atividades que incluem o bloqueio, acoplamento e desacoplamento, separação, corrente alternada (AC) – corrente contínua (DC), filtragem, armazenamento de energia, etc. Eles bloqueiam a corrente contínua, mas permitem a passagem de corrente alternada, portanto podem acoplar correntes alternadas de um trecho de circuito a outro, desacoplando a componente DC (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os materiais dielétricos são considerados isolantes elétricos, embora seja possível sua polarização na presença de um campo elétrico. Este fenômeno da polarização, que é o resultado do estímulo e orientação dos dipolos elétricos (eletrônicos, iônicos e orientação), explica a capacidade dos dielétricos para aumentar a quantidade de carga que pode ser armazenada nos capacitores, onde a eficiência pode ser determinada em termos de uma constante dielétrica. Nem todos os tipos de polarização precisam estar presentes em um dielétrico, no entanto, alternar campos elétricos para um tipo de polarização específico contribui para a polarização total, pois a constante dielétrica depende da frequência e cada

mecanismo de polarização deixa de funcionar quando a frequência de campo aplicada excede a sua frequência de relaxamento (WILLIAM D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Nos materiais dielétricos, a resistividade DC tem um valor finito, no entanto, um capacitor carregado irá descarregar gradualmente através de sua própria resistência de acordo com a Eq. (14):

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (14)$$

em que a carga remanescente no tempo t é $Q(t)$, Q_0 é a carga original e $\tau = R_L C$ é a constante de tempo do capacitor ou tempo de relaxação dielétrica do material. τ irá depender somente do material dielétrico, evidenciado pela Eq. (15):

$$\tau = R_L C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \rho \quad (15)$$

Embora a análise acima seja aplicável para a grande maioria dos capacitores, há exceções, por exemplo, para altas tensões de trabalho, maiores que 1 kV, a resistência DC pode ser determinada considerando que as superfícies externas dos eletrodos devem estar sempre secas e limpas (MOULSON; HERBERT, 2003) e ainda, perdas dielétricas sob um campo elétrico AC.

Para Kao (2004), também deve ser observado que:

As derivações e os eletrodos sempre apresentam uma indutância L no circuito. É por isso que um capacitor possui uma frequência de ressonância que pode ser muito alta, dependendo do valor de L . Para aplicações gerais, é importante manter o valor da indutância indesejada L tão pequena quanto possível.

Sabendo que a capacitância dos capacitores depende da temperatura, principalmente em materiais ferroelétricos, do campo elétrico aplicado e da frequência, tornando-se possível suportar uma pequena alteração no campo elétrico e na frequência. Para capacitores de alta constante dielétrica, é aconselhável usar material com pequeno **coeficiente de temperatura da capacitância** (TCC) (KAO, 2004).

O TCC é definido de acordo com a Eq. (16):

$$TCC = \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} \quad (16)$$

Que pode ser escrito em função do coeficiente de temperatura da constante dielétrica (TCD) e do coeficiente de expansão linear (α_L), mostrada na Eq. (17):

$$TCC = \frac{1}{\varepsilon'} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial T} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial T} - \frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial T} \Rightarrow TCC = TCD + \alpha_L \quad (17)$$

Se o capacitor é preenchido com um dielétrico comum, seu efeito pode ser levado em consideração através da introdução da constante dielétrica relativa complexa que é dada por: $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, em que ε' é a parte real da constante dielétrica, e ε'' a parte imaginária, conhecida como fator de perdas dielétricas devido à polarização e ao movimento dos dipolos elétricos. O processo de reordenamento dos dipolos elétricos do material dielétrico, promove dissipação de parte da energia do campo elétrico aplicado, o que nos leva ao conceito de perda dielétrica, representada pela Eq. (18):

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = tg\delta \quad (18)$$

Esta “tangente de perdas” ($tg \delta$), também conhecida por “fator de dissipação” representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico.

Quando uma tensão AC é aplicada a um capacitor ideal, nenhuma energia é dissipada, no entanto, na prática, há dissipação que depende do material. Às vezes é oportuno desconsiderar as perdas no capacitor e tratá-lo como capacitor ideal. Para isso é necessário “desviar” estas perdas por uma resistência em paralelo (R_p) ou em uma resistência série (r_s).

Na seção a seguir, iremos descrever o efeito da relaxação dielétrica em um material dielétrico.

3.5 Relaxação Dielétrica

O fenômeno da relaxação dielétrica em sólidos é um dos temas mais abordados em Física e Engenharia de materiais, cuja história remonta dos gregos antigos até hoje e cujo entendimento teórico não oferece uma solução completamente satisfatória (JONSCHER, 1999).

Através do estudo da relaxação dielétrica é possível compreender a natureza e a origem das perdas dielétricas, que podem ser úteis na determinação da estrutura e defeitos nos sólidos (ATTIA; SEYAM; NEMR, 2018).

A relaxação dielétrica em materiais é caracterizada por uma defasagem na frequência de um grupo de dipolos, em relação ao tempo, quando submetido à aplicação de um campo externo. Quando uma tensão alternada é aplicada a uma amostra, os dipolos responsáveis pela polarização não são mais capazes de acompanhar as oscilações do campo

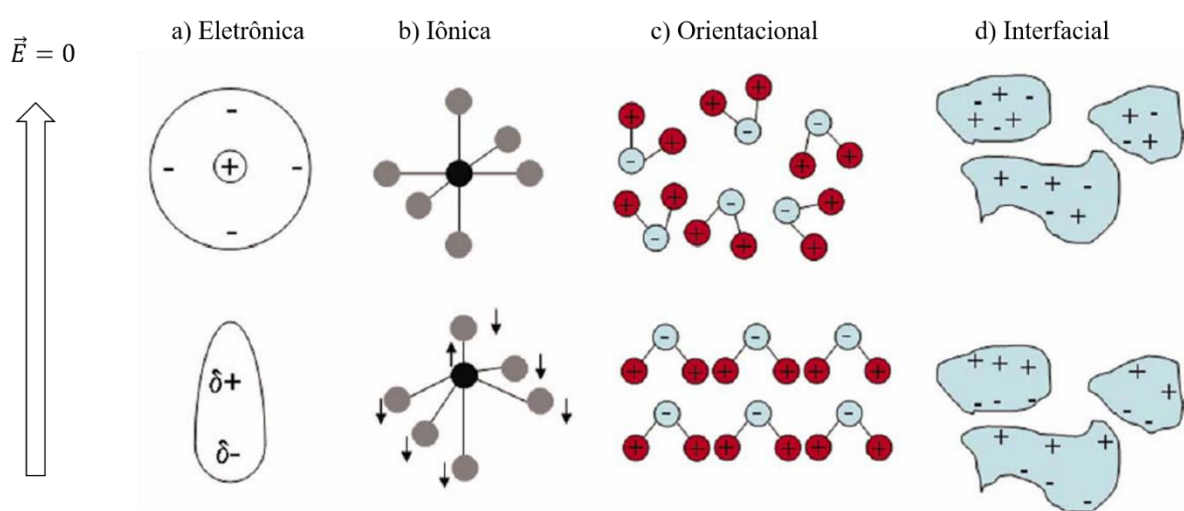
elétrico em certas frequências. A reversão de campo e a reorientação de dipolos que ficam fora de fase originam uma dissipação de energia. Ao longo de uma grande faixa de frequências, diferentes tipos de polarizações causam várias regiões de dispersão e na frequência crítica a polarização característica de cada contribuição do mecanismo depende da natureza dos dipolos. A dissipação de energia, que está diretamente relacionada com as perdas dielétricas, pode ser caracterizada por alguns fatores (OLIVEIRA, 2012):

- a) perda associada a processos ressonantes, características do deslocamento elástico de íons e elétrons,
- b) perdas dipolares, devido à reorientação do momento dipolar ou o deslocamento dos íons entre duas posições de equilíbrio.

Para os materiais sólidos, os mecanismos de relaxação dielétrica são muito sensíveis a fatores como, temperatura, campo elétrico, substituições iônicas, defeitos estruturais, etc. Os defeitos dependem da heterogeneidade intrínseca, extrínseca e envolvem tratamentos térmicos especiais, substituições iônicas, aditivos no tamanho do grão e a natureza do contorno de grão (SALES, 2011).

Em materiais cerâmicos, a dispersão dos íons ao longo da amostra e a redistribuição da carga espacial difusa, são causadas pela aplicação de um campo elétrico alternado. Esse processo leva um tempo considerável para a nova distribuição de carga estabelecer-se após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado de tempo de relaxação (SALES, 2011).

Figura 3 - Ilustração dos quatro principais mecanismos de polarização



Fonte: Webb (2011).

A aplicação de um campo elétrico não representa a instantaneidade da polarização em um dielétrico devido à inércia das cargas elétricas do material. Existem alguns mecanismos de polarização elétrica, seja nos moderados campos elétricos ou em materiais com condutividade muito baixa, levando à dispersão dielétrica e a dissipação de energia (KAO, 2004), dentre elas, podemos destacar:

- a) A polarização eletrônica ou polarização óptica mostrada na Figura 3a, pode aparecer diante da ação de um campo elétrico causando uma deformação ou translação na distribuição, inicialmente simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas. As cargas positivas e negativas não são mais coincidentes espacialmente (WEBB, 2011);
- b) A Figura 3b mostra a polarização atômica ou iônica, onde o campo elétrico faz com que os átomos ou íons de uma molécula poliatômica sejam deslocados em relação a outros átomos ou íons da molécula. Como essa polarização é uma distorção dos modos normais de vibração da rede cristalina, ela é considerada uma polarização vibracional e é intensificada com o aumento da temperatura;
- c) A polarização orientacional, representada na Figura 3c, ocorre apenas em materiais constituídos por moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente. É um processo de rotação, que encontra não só a resistência devido à agitação térmica, mas também devido à inércia da resistência das moléculas circundantes (KAO, 2004);
- d) As polarizações de cargas espacial e interfacial ocorrem principalmente em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos, como mostra a Figura (3d). Portadores de carga, que podem ser injetados no material a partir dos contatos elétricos, podem ficar presos na estrutura sólida do material (uma barreira de potencial, possivelmente um contorno de grão) ou nas interfaces, ficando impossibilitados de alguma movimentação ou de libertar-se. Como a distribuição de campo fica distorcida, a constante dielétrica do material será alterada (MOULSON; HERBERT, 2003).
- e) A polarização dipolar, onde as forças moleculares não impedem os dipolos de se orientarem de acordo com o campo. Ao aumentar a temperatura, diminuem as forças moleculares e a viscosidade da substância, de forma que se intensifica a polarização dipolar, ao mesmo tempo em que aumenta a energia dos movimentos térmicos das moléculas, o que faz diminuir a influência orientadora do campo;

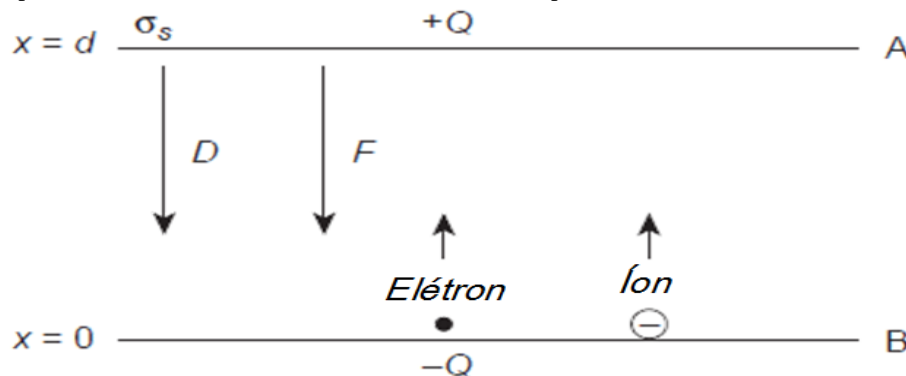
- f) A polarização espontânea ocorre em materiais, somente nos monocristais ou em cristalitos de um material policristalino, cuja estrutura cristalina exhibe ordenamento elétrico. Em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica espontânea ocorre devido a uma transição de fase na temperatura de Curie (T_c), sem a ajuda de campo elétrico externo (SALES, 2011);

Considerando sólidos, tais como semicondutores ou materiais dielétricos, pode-se imaginar que um portador de carga não vai se mover livremente como no espaço livre, sofrendo muitas colisões com os fônons, que são vibrações na rede. As impurezas e imperfeições do material durante o deslocamento de $x = 0$ para $x = d$ é mostrado na Figura 4. O tempo de duração destas colisões é chamado de tempo de relaxação ou tempo livre médio (τ) (KAO, 2004). A constante dielétrica é uma quantidade complexa como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (191)$$

onde $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real, que corresponde a constante dielétrica da amostra e $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária, que corresponde à perda dielétrica, que pode ser utilizada para determinar o tipo de mecanismo dielétrico da amostra. Tanto a parte real como a parte imaginária dependem da frequência (ATTIA; SEYAM; NEMR, 2018).

Figura 4 - Campo elétrico uniforme manifestado dentro de um capacitor



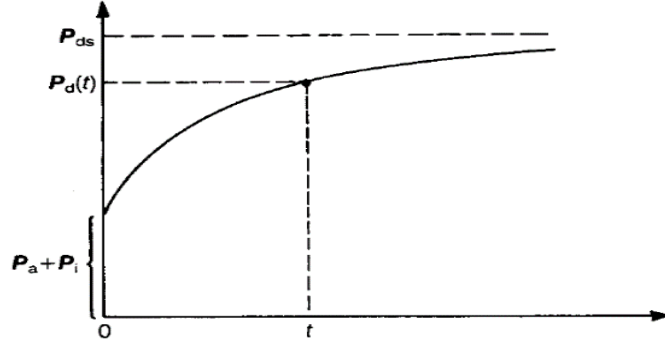
Fonte: Kao (2004).

A Figura 5 ilustra como, a partir da aplicação de um campo elétrico, a lenta polarização de difusão, P_d , causada pela polarização de carga espacial que alcança seu valor final estático P_{ds} (MOULSON; HERBERT, 2003). Admite-se que em um tempo t , a polarização $P_d(t)$ cresce a uma taxa proporcional a $P_{ds} - P_d(t)$. Com a condição $P_d = 0$, no instante inicial $t = 0$, obtemos a Eq. (20):

$$P_d = P_{ds} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (20)$$

onde τ é um tempo de relaxação.

Figura 5 - Desenvolvimento de polarização por um processo de difusão lenta



Fonte: Moulson e Herbert (2003).

Na literatura encontram-se vários modelos e equações experimentais para identificar a relaxação dielétrica em materiais. Dos modelos conhecidos, o mais simples, por ser representado por um único processo no tempo de relaxação é o modelo de Debye. Os demais modelos conhecidos por modelos não Debye, receberam o nome de seus primeiros estudiosos, que foram: Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami, em que cada um propôs equações empíricas para descrever curvas experimentais (OLIVEIRA, 2012).

3.6. Espectroscopia de Impedância (EI)

A EI envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um pequeno potencial contínuo em milivolts, sobre o qual é sobreposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude, de forma a tornar possível a investigação das propriedades físicas inerentes a materiais (BARTNIKAS, 1987), circuitos (SVOBODA; DORF, 2014), dispositivos eletrônicos (CHATTERJEE; KUO; LU, 2008), processos eletroquímicos, entre outros (OLIVEIRA, 2012; PIRES JÚNIOR, 2014). É uma medida analítica, não destrutiva (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005), adequado para o estudo e desenvolvimento de materiais cerâmicos e dispositivos que podem ser realizadas no intervalo de 0.1 MHz até 32 MHz. Ela pode ser automatizada controlando por exemplos, a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização e a precisão de medida (JONSCHER, 1999; MOULSON; HERBERT, 2003).

Os resultados destas medidas podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Esta correspondência é possível devido à utilização de medidas da condutividade total em AC em uma faixa de frequência que pode se estender de 10^{-4} Hz até 10^7 Hz. Como resultado, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos micro estruturais e também, obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas as medidas de condutividade em DC não seriam capazes de fornecer. Medidas DC fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material (OLIVEIRA, 2020).

Ao submeter uma amostra a tensões e correntes alternadas, as medidas de amplitude e deslocamento de fase são verificados pelo método da EI, que avalia a resposta dielétrica do material através das componentes real e imaginária da impedância, utilizando-se circuitos analógicos, ou através da análise por transformada rápida de Fourier (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Esta resposta não é imediata, pois podem ocorrer fenômenos de relaxação dielétrica. É possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural (KAO, 2004).

Em um circuito AC, onde a frequência angular ω é diferente de zero, a impedância é representada pela Eq. 21.

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (21)$$

Nessa equação, a impedância Z do circuito AC é equivalente à resistência R . No caso de um sistema AC, não somente resistores impedem a passagem de corrente, mas também capacitores (retardam sinal) e indutores (adiantam o sinal) (SANTOS, 2009).

3.6.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância

Para o estudo da EI, é necessário que a amostra esteja submetida a um campo elétrico alternado, com frequência variável de $\omega = 2\pi f$, de pequena amplitude de tensão, mostradas pelas Eq. 22 e 23:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (22)$$

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (23)$$

em que V_0 é a amplitude da tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica e ϕ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão.

Considerada uma generalização da lei de Ohm, a impedância complexa, Z^* , pode ser escrita na forma da Eq. 24, em que Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária da impedância elétrica:

$$Z^* = Z' + jZ'' \Rightarrow Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (24)$$

Sendo Z^* um número complexo, pode ser representado pelo seu módulo, mostrado na Eq. 25 e pelo ângulo de fase, representado pela Eq. 26:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (25)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (26)$$

O estudo das amostras dielétricas submetidas à tensão alternada descreve os resultados através da componente da constante dielétrica complexa. Os valores dessas componentes, real ε' , e imaginária, ε'' , são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como mostra a Eq. 27:

$$C^* = C' + jC'' \quad (27)$$

C' e C'' são, respectivamente, as partes real e imaginária da capacitância elétrica, dadas por:

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{|Z^*|^2} \Rightarrow C' = \varepsilon' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (28)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{|Z^*|^2} \Rightarrow C'' = \varepsilon'' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (29)$$

onde, $|Z^*|$ o módulo da impedância complexa, A é a área da amostra, d a espessura, ε_0 é a constante dielétrica no vácuo e ω é a frequência angular.

As equações acima possibilitam calcular os valores das partes real e imaginária da capacitância complexa e em seguida os respectivos valores das constantes dielétrica real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área A e a separação entre os eletrodos, d , temos:

$$\varepsilon' = \frac{d}{A} C' \quad (30)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (31)$$

A dependência dos processos de relaxação do material com a temperatura e frequência, pode ser adequada para representar seus resultados em termos do módulo elétrico M^* , particularmente quando há dispersão na parte imaginária da constante dielétrica, pois neste caso, haverá o surgimento de pico na parte imaginária do módulo. Para esta situação, módulo elétrico é definido na forma da Eq. 32 (MACEDO; MOYNIHAN; BOSE, 1972):

$$M^* = \frac{I}{\varepsilon^*} = \frac{I}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + j \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \Rightarrow M^* = M' + jM'' \quad (32)$$

No estudo da EI, existem outras grandezas que são derivadas da impedância elétrica complexa, das quais podemos destacar algumas na Tabela 01:

Tabela 1 - Relação entre as grandezas e medidas de impedância complexa

Parte complexa	Componente real	Componente imaginária
Impedância (Z^*)	Z'	Z''
Admitância (Y^*)	$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Condutância (G^*)	$G' = Y'$	$G'' = Y''$
Capacitância (C^*)	$C' = \frac{I}{\omega} \frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$C'' = \frac{I}{\omega} \frac{-Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$

Fonte: Teruya (2008).

Admitância (Y) é basicamente a relação entre a corrente e a tensão em um capacitor ideal, onde não existe perda dielétrica associada. No entanto, se houver alguma perda dielétrica em um capacitor, associamos essa perda a grandeza chamada condutância (G).

O estudo da relaxação dielétrica em materiais é relatado na literatura, onde é apresentado vários modelos e equações empíricas, dentre elas destacamos o modelo de Debye, que é o mais simples e, a partir dele foram desenvolvidos outros como, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami.

3.6.2 Modelo de Havriliak-Negami

Havriliak e Negami propuseram uma equação empírica mais geral que envolvesse as equações de Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson. A equação de Havriliak-Negami é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[(1 + j\omega\tau)^{(1-\alpha)}]^\beta} \quad (33)$$

No caso particular de $\beta = 1$ a equação de Havriliak-Negami se reduz a equação de Cole-Cole e se $\alpha = 0$ ela se reduz a equação de Cole-Davidson e quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$ obtém-se a equação de Debye.

A equação de Havriliak-Negami também pode ser representada pelas partes real e imaginária de ε^* , como mostram as Eq. 34 e 35:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{M^\beta} \cos\beta\phi \quad (34)$$

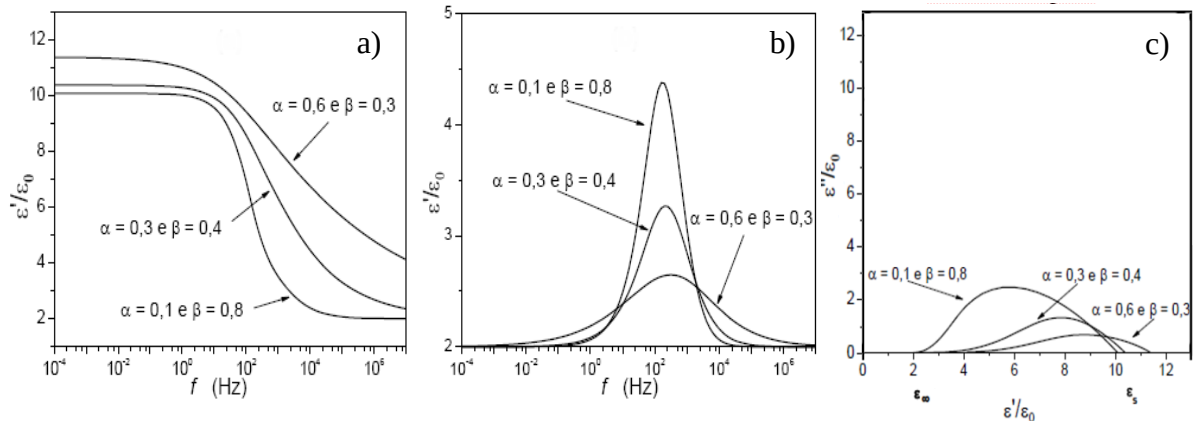
$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{M^\beta} \sin\beta\phi \quad (35)$$

onde M e ϕ são dados por:

$$M = \left[\left(1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\frac{\pi\alpha}{2} \right)^2 + \left((\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin\frac{\pi\alpha}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

$$\phi = \arctg \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \quad (37)$$

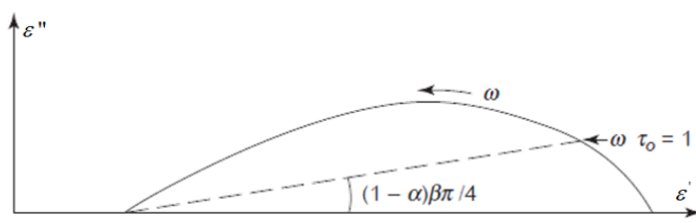
Figura 6 - a) $\varepsilon'' \times f$, b) $\varepsilon' \times f$ e c) $\varepsilon' \times \varepsilon''$ associado ao modelo Havriliak-Negami.



Fonte: Teruya (2008).

As funções de Havriliak-Negami e os seus casos particulares (Cole-Cole e Cole-Davidson) são frequentemente utilizadas na interpretação de resultados experimentais de medidas dielétricas (TERUYA, 2008), conforme Figura 6.

Figura 7 - a) ε'' , b) $\varepsilon' \times f$ e c) plano de $\varepsilon'' \times \varepsilon'$ associado ao modelo Havriliak-Negami



Fonte: Teruya (2008).

Diante dos modelos apresentados, Havriliak-Negami é o que proporciona melhor para resultados mais experimentais se α e β forem escolhidos adequadamente. O Arco $\varepsilon' - \varepsilon''$ para $\alpha = 2/3$ e $\beta = 1/2$ é mostrado na Figura 7.

3.7 Estudo das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas

As técnicas mais comuns de medidas das propriedades elétricas e dielétricas de micro-ondas para caracterização de materiais, consistem em métodos ressoantes e não ressoantes, que apresentam características distintas que se complementam. Estas técnicas para medir propriedades em micro-ondas foram bastante revisadas por Courtney (COURTNEY; MOTIL, 1999; CHEN et al., 2004).

➤ Método não-ressonante

Neste método, as propriedades dos materiais são basicamente deduzidas da sua impedância e das velocidades das ondas nos materiais, sendo que, quando uma onda eletromagnética se propaga de um material para outro, tanto a impedância da onda característica, como a mudança da velocidade da onda, resulta em uma reflexão parcial da onda eletromagnética da interface entre os dois materiais.

Os métodos não ressonantes incluem principalmente métodos de reflexão e métodos de transmissão/reflexão. Em um método de reflexão, as propriedades dos materiais são calculadas com base na reflexão da amostra e em um método de transmissão/reflexão, as

propriedades do material são calculadas com base na reflexão da amostra e na transmissão através da amostra (CHEN et al., 2004).

➤ Método ressonante

Os métodos ressonantes geralmente têm precisões e sensibilidades mais altas do que os métodos não ressonantes, por isso são mais adequados para amostras de baixa perda. Os métodos ressonantes geralmente incluem o método do ressoador e o método de perturbação de ressonância. O método do ressoador baseia-se no fato de que a frequência de ressonância e o fator de qualidade de um ressoador dielétrico com dimensões determinadas são estimados pela sua constante dielétrica e permeabilidade (CHEN et al., 2004).

Ao se estudar cerâmicas dielétricas na faixa de frequência de micro-ondas, geralmente se usa o termo "fator de qualidade" (Q_u), que é o inverso da tangente de perdas ($\tan \delta$), que é uma medida da perda de energia de um sistema de micro-ondas. Esse fator de qualidade é medido por:

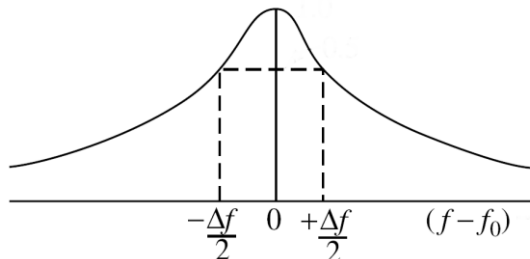
$$Q = 2\pi \frac{\text{Energia máxima armazenada por ciclo}}{\text{Energia média dissipada por ciclo}} \quad (38)$$

Em um ressoador de micro-ondas, algumas perdas são consideradas, tais como: perdas dielétricas (Q_d), perdas devido a condutividade das placas metálicas (Q_c), perdas por radiação (Q_r). O fator de qualidade está relacionado com a soma do inverso destas perdas, como mostra a Eq. (65) (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (39)$$

Geralmente, a perda por radiação pode ser ignorada na maioria das cavidades ressonantes, pois os acoplamentos dessas cavidades são blindados.

Figura 8 - Determinação de Δf para a medição do fator de qualidade



Fonte: Adaptado de Chen, et. al (2004, p. 135).

Considerando perdas devido ao acoplamento externo, que será somada às demais perdas, tem-se que o fator de qualidade (Q_L) será determinado experimentalmente a partir da forma do pico de ressonância, conforme ilustrado na Figura 8. Esta largura de banda (BW) é definida como a largura da curva de ressonância em meio ponto de potência (3 dB abaixo do pico).

O Q_L é obtido pela Eq. (66), a partir da frequência de ressonância medida em f e largura de banda de meia potência (-3 dB) Δf de ressonância do modo TE_{011} (CHEN et al., 2004):

$$Q_L = \frac{f}{\Delta f} \quad (40)$$

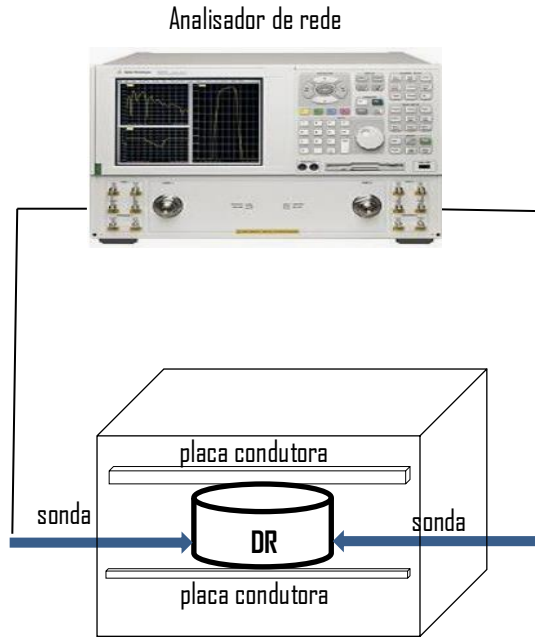
Para medidas reais, o ressoador sob teste é acoplado ao circuito de medição externo. Neste contexto, tem-se que a medida do fator de qualidade é crucial em métodos ressonantes para a determinação da perda tangente de materiais.

3.7.1 O método Hakki-Coleman

A maioria dos materiais dielétricos para aplicações de micro-ondas requerem altas constantes dielétricas, alto fator de qualidade e constante de estabilidade térmica estável ($\tau_f \leq |10|$ ppm/°C) (HA et al., 2006). As características dielétricas na faixa de micro-ondas são obtidas utilizando o método de medição da ressonância (HAKKI; COLEMAN, 1960). Este método utiliza uma amostra de formato cilíndrico posicionada entre duas placas de cobre, como mostra a Figura 9, que permite a verificação da propagação de vários modos TE e TM , sendo o modo TE_{011} geralmente mais utilizado por sua fácil identificação (DUBE et al., 2005). A amostra a ser analisada é o ressoador dielétrico (DR), pois o sinal de micro-ondas é sempre transmitido quando as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra. O analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora e, com auxílio de um software, é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressoador, a constante dielétrica (ϵ), a tangente de perda dielétrica ($tg \delta$) e o fator de qualidade do material ($Q_L = 1/tg \delta$) (OLIVEIRA, 2020).

A relação entre diâmetro do disco da amostra dielétrica e à altura deve ser cerca de 2:1, para se obter uma boa visualização na separação do modo TE_{011} e para que não seja perturbação por outros modos adjacentes.

Figura 9 - Estrutura para medidas de ε' e $tg \delta$ pelo método Hakki e Coleman



Fonte: elaborado pelo autor

A parte real da constante dielétrica do ressonador pode ser calculada usando os parâmetros α e β , a frequência de ressonância (f) e do diâmetro (D) do disco dielétrico usando a Eq. (69), mostrada abaixo (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

$$\varepsilon' = 1 + \left[\frac{c}{\pi D f} \right]^2 (\alpha^2 + \beta^2) \quad (41)$$

onde, c é a velocidade da luz, D é o diâmetro do ressonador, f é a frequência de ressonância, α e β são parâmetros que dependem da geometria, do comprimento de onda ressonante dentro do ressonador dielétrico e das propriedades dielétricas e são representadas pelas Eq. (43) e (43) respectivamente.

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[\varepsilon' - \left(\frac{l \lambda_0}{2L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (42)$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[\left(\frac{l \lambda_0}{2L} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \quad (43)$$

sendo λ_0 o comprimento de onda ressonante no espaço livre, L o comprimento do RD e l , as variações longitudinais do campo ao longo do eixo.

O fator de qualidade para o modo TE_{011} pode ser medido usando o método Hakki e Coleman, que pode assumir valores baixos, pois a perda ocorre devido às placas condutoras e efeitos de radiação. A $tg \delta$ pode ser calculada a partir da Eq. 44.

$$tg \delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s \quad (44)$$

sendo que: $A = 1 + \frac{W}{\varepsilon'}$, $B = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^3 \left(\frac{1+W}{30\pi^2 \varepsilon' l} \right)$, $R_s = \sqrt{\frac{\pi f \mu}{\sigma}}$ e $W = \frac{j_1^2(\alpha)}{\beta_1^2(\beta)} \frac{K_0(\beta)K_2(\beta) - K_1^2(\beta)}{K_1^2(\beta)j_1^2(\beta) - j_0(\alpha)j_2(\alpha)}$ e λ_g é o comprimento de onda orientador de uma onda numa haste dielétrica infinita, μ é a permeabilidade para um metal não magnético = $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m, $j_{0,1}$ e j_2 são as funções de Bessel de ordem zero, um e dois, respectivamente e $K_{0,1}$ e K_2 são as funções de Bessel modificadas de ordem zero, um e dois, respectivamente (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

3.7.2 Coeficiente de temperatura na frequência ressonante (τ_f)

O parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador é conhecido como coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f). Ele indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança de temperatura. A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear α_L , a qual afeta as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a temperatura (WERSING, 1996; REANEY; IDDLES, 2006; SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

A Eq. (45), representa a expressão matemática para o τ_f :

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\varepsilon}{2} \quad (45)$$

onde τ_ε é o coeficiente de temperatura da constante dielétrica e α_L é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico.

Para um ressoador ideal, o τ_f deve ser próximo de zero, portanto, deve ter o dobro do valor de α_L e deve ser negativo. Para a maioria dos materiais cerâmicos eletrônicos, α_L é

de cerca de +10 ppm/°C, indicando a influência significativa de τ em τ_f (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

Quando a temperatura varia lentamente, pode-se experimentalmente medir o τ_f através do deslocamento do pico de frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do τ_f , deve-se manter o ressonador sob temperatura controlada. Desta forma, a variação da frequência de ressonância é plotada em função da temperatura (WERSING, 1996; KONO et al., 2006; SEBASTIAN; JANTUNEN, 2008).

O DR é colocado próximo à sonda de alimentação, de forma a obter ressonância. O modo TE_{011} é identificado e o sistema é aquecido lentamente ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$), variando da temperatura ambiente ($T_{amb} \sim 25^\circ\text{C}$) até a temperatura final (T_f) de aproximadamente 80°C . A sonda é mantida apenas dentro do forno para que não perturbe a frequência de ressonância. O deslocamento ou não da frequência com o aquecimento no modo de reflexão é observado usando um analisador de rede quando a temperatura está estável. A variação da frequência de ressonância é traçada como uma função da temperatura. O τ_f é calculado a partir da inclinação da curva usando a Eq. (74) (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

$$\tau_f = \frac{f_{T_f} - f_{T_{amb}}}{f_{T_{amb}}} \Rightarrow \tau_f = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \quad (46)$$

Em geral, f é tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de τ_f , nesse caso, é dado em ppm/°C (partes por milhão por graus Célsius). Para aplicações em dispositivos de micro-ondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é interessante que o módulo de τ_f seja próximo de zero (WERSING, 1996; MOULSON; HERBERT, 2003).

3.7.3 Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRA)

Durante muitos anos, o ressonador dielétrico (RD) tem sido usado principalmente em circuitos de micro-ondas, como osciladores e filtros, onde o RD é normalmente feito com material de elevada constante dielétrica, $\epsilon' > 20$. O fator de qualidade, Q , é geralmente, entre 50 e 500, mas pode chegar a 10.000 (LUK; LEUNG, 2003). Por conta da possibilidade de miniaturização, baixo custo de produção, baixas perdas e estabilidade térmica para aplicações tradicionais, o RD é geralmente tratado como um dispositivo armazenador de energia, em vez de um radiador (KAJFEZ; GUILLON, 1998). A ideia de usar o RD como uma antena não

tinha sido amplamente aceita até que a função original da antena ressoadora dielétrica cilíndrica (DRA) ser publicada (BALANIS, 2013).

As DRA têm a grande vantagem de não possuírem perdas por condução elétrica como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Suas perdas, que são pequenas, na prática são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos, dos quais as antenas são fabricadas. Com isso, as DRA's possuem grande eficiência de radiação, tornando possível a utilização em aplicações acima de micro-onda, onde as perdas por condução se tornam muito grande (LUK; LEUNG, 2003).

As DRA destacam-se principalmente devido:

- A geometria proporcionar fabricação simples, principalmente na forma cilíndrica, esférica, retangular, triangular e anel cilíndrico;
- Serem facilmente compactáveis para operação em alta frequência;
- Possuem dimensão proporcional ao comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância (f_0) da DRA;
- Têm grande eficiência de radiação por não apresentarem perdas por condução;
- Possuírem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar;
- Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado (OLIVEIRA, 2012).

Existem especificações que os vários tipos de DRA devem satisfazer, incluindo a frequência de ressonância (f_0), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo radiado e a largura de banda (BW) (OLIVEIRA, 2012; PIRES JÚNIOR, 2014).

3.7.3.1 Análise da DRA cilíndrica

Uma análise simples para a DRA cilíndrica foi realizada usando o cilindro de raio a e altura h da Figura 10. Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: TE e TM (em relação a z) e o modo híbrido (HEM), dependente de ϕ .

$$TE: H_z^{npm} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TE}}{a} r \right) \begin{Bmatrix} \sin(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{Bmatrix} \sin \left[\frac{(2m+1)\pi}{2h} z \right] \quad (47)$$

$$TM: E_z^{npm} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TM}}{a} r \right) \begin{Bmatrix} \sin(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{Bmatrix} \cos \left[\frac{(2m+1)\pi}{2h} z \right] \quad (48)$$

Os índices subscritos em cada modo (TE_{npm}) e (TM_{npm}) se referem às variações do campo nas direções azimutal e axial, e J_n é a função de Bessel de ordem n , no caso de primeira ordem. A escolha do $\sin(n\phi)$ e $\cos(n\phi)$ depende da posição de alimentação e X_{np}^{TE} , X_{np}^{TM} são as raízes que satisfazem as equações características: $TE: J_n(X_{np}^{TE}) = 0$ e $TM: J'_n(X_{np}^{TE}) = 0$.

As frequências ressonantes são determinadas pelo modo subscrito npm , usados para identificar as variações de campo ao longo das direções ϕ , r e z , respectivamente. Os três índices n , p e m são adicionados como índices após a classificação do modo, sendo que, diferentes combinações de npm indicam diferentes modos degenerados. Em geral, todos os modos podem ser escritos na forma de $TE_{npm+\delta}$ e $TM_{npm+\delta}$, e esta nomenclatura é historicamente baseada na nomenclatura de modo cilíndrico em guias de onda dielétricos. Assim, a frequência de ressonância de um determinado modo pode ser resolvida a partir da equação de separação 49.

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2 \quad (49)$$

em que f é a frequência de ressonância no espaço livre, k_ρ e k_z são os números de onda dentro do ressonador nas direções r e z , respectivamente, e c a velocidade da luz. Os números de onda, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, estão indicados pelas Eq. (50) e (51).

$$k_\rho = \frac{1}{a} \begin{Bmatrix} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{Bmatrix} \quad (50)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d} \quad (51)$$

Após os rearranjos, a frequência de ressonância para o modo npm pode ser obtida pela Eq. 52.

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r}} \sqrt{\begin{Bmatrix} X_{np}^{TE^2} \\ X_{np}^{TM^2} \end{Bmatrix} + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2} \quad (52)$$

Pode-se verificar que o ressonador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio (a) e altura (h) do ressonador, pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a constante dielétrica (ϵ) e a permeabilidade (μ) são características do próprio material em estudo.

Em termos de mecanismos de excitação das DRA, temos: abertura, microfita, sonda coaxial, coplanar, dentre outras. Pode-se excitar diferentes modos de ressonância, dependendo da posição da sonda. Quando o excitador é colocado no centro da DRA, o modo $TM_{11\delta}$ é excitado. Se posicionarmos o alimentador lateralmente, teremos a excitação do modo $HEM_{11\delta}$. Esta segunda técnica é bastante utilizada, pois evita a perfuração da antena (PETOSA, 2007). O inconveniente, neste caso, é a existência de gaps entre a sonda e a DRA, o que pode alterar drasticamente a sua constante dielétrica efetiva (OLIVEIRA, 2012; SALES, 2016)(SALES, 2010).

3.7.3.2 Simulação numérica

O design de antenas modernas é uma tarefa desafiadora, considerando como parte importante do projeto, o ajuste dos parâmetros de geometria e material. Esse ajuste garante que a resposta da antena satisfaça as especificações de desempenho prescritas com relação a características planejadas como: impedância de entrada, padrão de radiação, eficiência da antena, etc. (BALANIS, 2005; SCHANTZ, 2005).

As formas mais eficientes de se analisar e otimizar projetos de DRA são baseadas em simulações numéricas, que podem ser realizadas, inclusive, por pacotes comerciais.

Para este tipo de projeto, é comum o uso do programa HFSS (Ansoft's High Frequency Structure Simulator), que é um programa que calcula os parâmetros "S" (CHANG, 2000) de estruturas passivas e a distribuição tridimensional de seus campos.

Os parâmetros S são relações entre ondas que saem e entram nos portos do dispositivo. S_{11} é o coeficiente de reflexão de entrada, S_{12} é o coeficiente de transmissão, S_{21} é o coeficiente de transmissão inverso e S_{22} é o coeficiente de reflexão da saída (CHANG, 2000). Uma antena possui um circuito de uma porta e é descrita por um único parâmetro de dispersão S_{11} que, além de fornecer o sinal refletido, quantifica a incompatibilidade de impedância entre a antena e a fonte. Assim, o S_{11} chamado de Gamma, é dado pela Eq. (53):

$$\Gamma = \frac{V_-}{V_+} e^{2\gamma x} \quad (53)$$

Para a linha de transmissão com um bom casamento de impedância, não há reflexão, e a magnitude da tensão ao longo da linha é igual a $|V_+|$. Para uma linha de transmissão terminada com impedância Z_L , existe uma onda refletida, sendo que as ondas incidentes e refletidas interferem produzindo um padrão de onda estacionária ao longo da linha.

A relação de tensão de onda estacionária (VSWR) é definida como a relação entre a tensão máxima e a tensão mínima, dada por:

$$VSWR = \frac{|V_{max}|}{|V_{min}|} \Rightarrow VSWR = \frac{1 + |\Gamma_L|}{1 - |\Gamma_L|} \quad (54)$$

O HFSS utiliza como base, os métodos de elementos finitos (MEF), onde este divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos). Através do HFSS é possível estimar parâmetros importantes da antena, como diagramas de radiação, diretividade e ganho (ALMEIDA, 2011).

O ganho da antena (g), parâmetro importante na análise de amostras, é dado por:

$$g = e_r D \quad (55)$$

onde D é a diretividade.

Outro parâmetro relevante é a eficiência de uma antena, que é a relação da potência entregue à antena em relação à potência irradiada por esta antena. Uma antena de alta eficiência, tem a maior parte da energia presente na entrada da antena irradiada e de baixa eficiência tem a maior parte da potência absorvida como perdas dentro da antena, ou refletida devido a incompatibilidade de impedância. Em geral a eficiência é descrita de acordo com a Eq. 56.

$$e_0 = e_r e_c e_d \quad (56)$$

onde, e_0 é a eficiência total, e_r de reflexão, e_c de condução e e_d dielétrica, sendo que normalmente e_c e e_d são muito difíceis de calcular, mas podem ser determinados experimentalmente. No geral é mais conveniente escrever a Eq. 57 como:

$$e_0 = e_r e_{cd} = e_{cd} (1 - |\Gamma|^2) \quad (57)$$

onde $e_{cd} = e_{ced}$ é a eficiência da radiação da antena, que é usada para relacionar o ganho e a diretividade, sendo $\Gamma = Z_{in} - Z_0 / Z_{in} + Z_0$ em que Z_{in} é a impedância de entrada da antena e Z_0 é a impedância característica da linha de transmissão (BALANIS, 2005).

Para a análise dos parâmetros mais técnicos, é usada a carta de Smith, que permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com as impedâncias complexas, e pode ser utilizada para a determinação de impedâncias, para a determinação do coeficiente de reflexão e de onda estacionária. Na carta de Smith, estão desenhadas circunferências de resistência e reatância constantes em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias e reatâncias. Para os valores positivos, as reatâncias são indutivas e correspondem às curvas localizadas acima do eixo real e para os valores negativos, reatâncias são capacitivas e correspondem às curvas localizadas abaixo do eixo real. As resistências são sempre positivas.

O gráfico de Smith é baseado em dois conjuntos de círculos que se cortam em ângulos cruzados. Um conjunto de círculos representa a razão R/Z_0 , onde R é o componente resistivo da impedância da $Z_x = R + jX$ e o outro conjunto representa a relação jX/Z_0 , onde X é o componente reativo da impedância da linha $Z_x = R + jX$. Z_0 é geralmente tomada como a impedância característica de uma linha de transmissão e é escolhido apenas para ser um número que fornecerá uma exibição conveniente no gráfico de Smith (SILVA, 2001).

A impedância (Z) obtida através da carta de Smith pode ser facilmente usada para convertê-la numa admitância (Y), e vice-versa. Em termos matemáticos, uma admitância é simplesmente o inverso de uma impedância, ou seja: $Y = 1/Z$, onde a admitância (Y) contém tanto uma parte real quanto uma parte imaginária, semelhante à impedância (Z), isto é: $Y = G \pm jB$, onde G é a condutância e B a susceptância (SILVA, 2001).

Para Balanis (2005, p. 66) pode-se escrever a potência de radiação total como mostra a Eq. (58).

$$P_{rad} = e_{cd} P_{in} \quad (58)$$

onde e_{eff} é a eficiência de radiação da antena (adimensional) e P_{in} é a potência de entrada total (aceita).

Para converter os valores em dB para watts pode-se usar a relação

$$P_{rad}(dB) = 10 \log_{10} P_{rad}(W) \quad (59)$$

Pode-se também relacionar a potência radiada com a perda de retorno (RL) através da Eq. (CHANG, 2000).

$$RL = 10 \log \frac{P_{in}}{P_{rad}} \quad (60)$$

A largura de banda para a antena (BW) é definida como a faixa de frequência (f) sobre a qual o desempenho da antena atende um valor específico (BALANIS, 2005).

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s - 1}{\sqrt{2Q}} \quad (61)$$

Em geral a BW é a faixa de frequência em que a perda de retorno da antena é maior que certo valor, por exemplo -10 dB. Este valor é diretamente relacionado como fator de qualidade (Q) da antena.

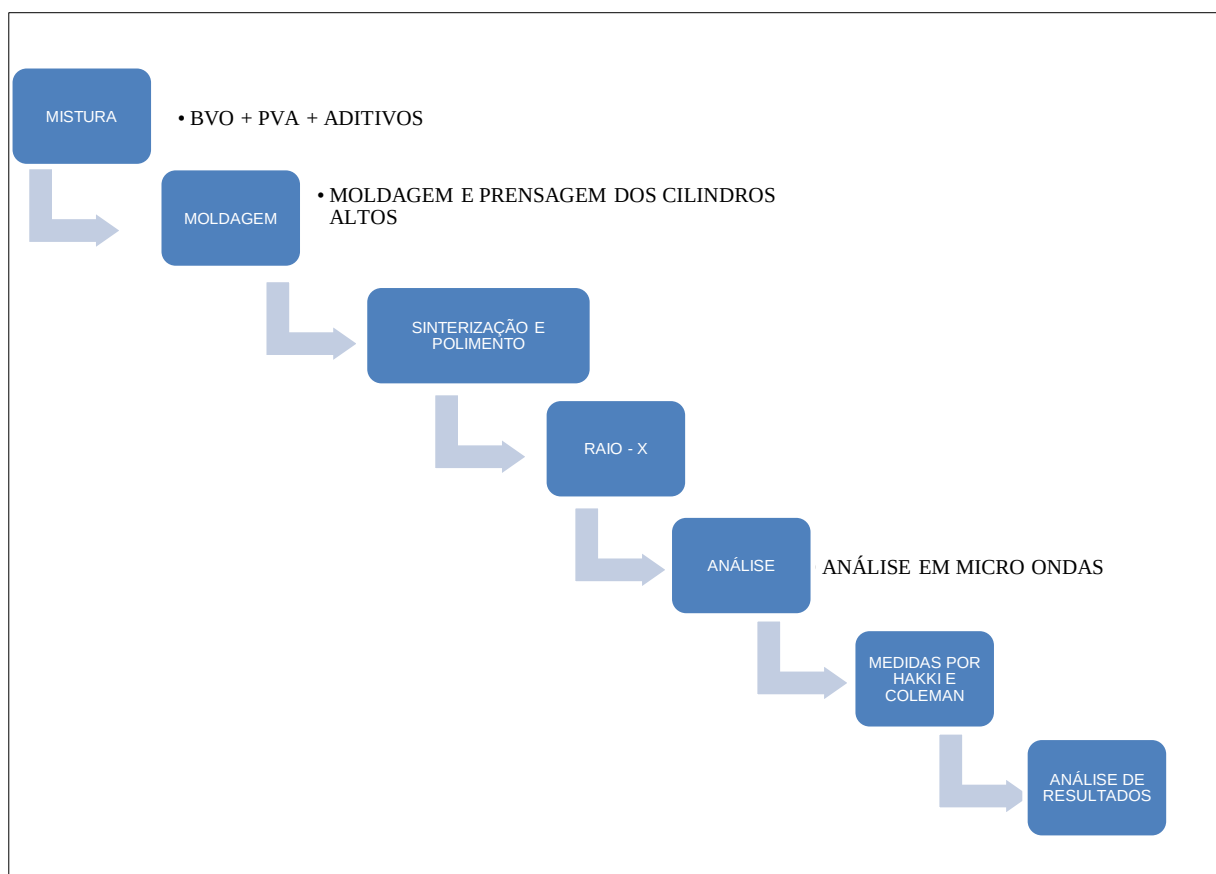
Para antenas de banda estreita, a largura de banda é expressa como uma porcentagem da diferença de frequência (superior menos inferior) sobre a frequência central da largura de banda.

Devido a impedância de entrada, padrão de radiação, ganho, polarização, etc., em uma antena, estes não variam necessariamente da mesma maneira ou são afetadas criticamente pela frequência, não há caracterização única da largura de banda. As especificações são definidas em cada caso para atender às necessidades específicas (BALANIS, 2005).

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho são apresentados nesta seção e descrevem os materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação de espécies para cada tipo de medição. A Figura 11 ilustra o fluxograma das etapas da metodologia experimental utilizada nesta tese para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico em radiofrequência e micro-ondas.

Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: elaborado pelo autor

4.1 Fabricação de amostras cerâmicas de BVO com adições de ZnO

A síntese de materiais cerâmicos, quando realizada pela adição de uma mistura de óxidos a elevadas temperaturas, é denominada processo de reação de estado sólido ou método cerâmico convencional. Através deste método, a matriz cerâmica BiVO_4 (BVO) foi preparada, havendo a seleção e homogeneização dos reagentes e um tratamento térmico subsequente, denominado calcinação, visando à síntese da fase α do BVO.

Foram utilizados na preparação das amostras do BVO os óxidos Bi_2O_3 (fabricante Vetec, 98%) e V_2O_5 (fabricante Aldrich, 99%) onde a reação química que melhor descreve a síntese, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada pela Eq. 62.



O passo seguinte foi a preparação das séries de amostras cerâmicas com as adições do ZnO. As séries foram fabricadas em dois tamanhos, um tamanho para a análise em RF e outro tamanho (maior) para análise em micro ondas, conforme a Tabela 2. As amostras para análise em RF foram maceradas e moldadas em uma fôrma cilíndrica de 16 mm de diâmetro, onde receberam a pressão de 2 toneladas em uma prensa hidráulica por 5 minutos, ficando com altura entre 8,22 e 8,66 mm de altura (Figura 12 abaixo). O pó do BVO calcinado recebeu as adições de 25, 50 e 75% em massa de ZnO. Foi acrescentado, para cada adição, cerca de 5% em massa do ligante PVA (Álcool polivinil, 10% vol.) para promover plasticidade ao pó cerâmico, reduzindo a fragilidade, facilitando a sua compactação no molde e posterior retirada. Depois de prensadas, as amostras foram colocadas em refratário e sinterizadas na temperatura de 700°C por 4 horas. Os pós sinterizados de BVO e BVZ foram submetidos à taxa de aquecimento/resfriamento de 0,5° min⁻¹ e, posteriormente, examinados a temperatura ambiente usando radiação CuK_α ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$), em um difratômetro modelo Rigaku Ka sobre uma faixa angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Figura 12. Amostras de BiVO_4 com adição de ZnO nas proporções 25,50 e 75% para análise em MW



Fonte: elaborada pelo autor

As fases dos materiais cerâmicos BVO e BVZ, formados nos processos de sinterização e calcinação, foram identificados através do processo de análise dos picos do difratograma. O método de refinamento Reitveld foi realizado para estimar os parâmetros estruturais e ratificar as fases cristalinas propostas. As amostras foram polidas para obtermos uma uniformidade nas faces afim de minimizar entrada de ar entre as placas metálicas usadas no método Hakki-Coleman e no procedimento de medidas de antena.

Tabela 2 –Dimensões das amostras de cerâmicas BVO-ZnO produzidas para as medidas em Micro-ondas

Amostras	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Razão (Diâmetro/Espessura)	Densidade teórica (g/cm^3)	Densidade experimental (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
BVO	13,73	6,88	1,99	6,95	6,52	93,8
BVZ25	15,73	8,23	1,91	6,63	4,23	63,8
BVZ50	15,51	8,24	1,88	6,20	4,04	65,24
BVZ75	15,39	8,71	1,76	5,87	3,98	67,84

Fonte: elaborada pelo autor

As dimensões geométricos das amostras como altura, diâmetro e as densidades experimental e relativa são mostrados na Tabela 2, pois eles influenciam fortemente nas propriedades dielétricas do material, as quais, como previsto, as amostras com ZnO tiveram uma queda repetida na densidade em valores absolutos, no entanto, a adição de ZnO contribuiu para um aumento proporcional da densidade relativa das amostras.

4.2 Medidas em radiofrequência (RF)

As medidas em radiofrequência foram realizadas em temperatura ambiente (30°C) e variável (de 40 a 460°C). As amostras preparadas para a análise em radiofrequência foram polidas com lixas finas de papel. Para as análises em temperatura ambiente e variável, as amostras tiveram suas bases pintadas em solução de prata para se obter um capacitor. Para que as amostras fossem analisadas usando RF, foram adicionados dois eletrodos, um em cada base da amostra, para facilitar o contato junto ao equipamento Analisador de rede modelo Agilent N5230A, utilizado para fazer as medições.

4.2.1 Em temperatura ambiente

As medidas à temperatura ambiente foram realizadas com um analisador de impedância Agilent 4294A, controlado por computador e varrendo faixas de frequências que foram de 40Hz a 110MHz, a fim de realizarmos as medidas de capacitância, perdas dielétricas ($\tan \delta$), componentes da impedância real e imaginária, e condutividade AC.

O valor da constante dielétrica (ϵ^*) foi obtido a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura das amostras (t) e da área dos eletrodos (A). $C(\omega)$ foi obtida a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, que é uma quantidade complexa cujas partes, real e imaginária, correspondem diretamente às componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica.

4.2.2 Com variação de temperatura

Para a análise em radiofrequência com variação de temperatura foi usado um controlador eletrônico digital microprocessado COEL HW4200, interligado a uma estufa e acoplado a um analisador de impedância Solartron SI 1260. O programa Impedbeta, da Solartron, foi utilizado para operação do analisador e obtenção de dados. A análise foi feita para se obter os mesmos parâmetros de medidas que foram obtidos a temperatura ambiente. O estudo com a variação de temperatura pode obter valores de energia de ativação (E_a) a partir da construção do gráfico de Arrhenius.

Além da energia de ativação, com a variação de temperatura, também foi possível calcular o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC).

4.3 Medidas em Micro-ondas (MW)

O método de Rietveld foi usado para analisar as amostras em temperatura ambiente por difração de Raio-X (*X-Ray diffraction* – XRD) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,178896 \text{ \AA}$) sobre uma faixa angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Na faixa de micro-ondas, a caracterização dielétrica das amostras foi feita com o uso da técnica Hakki-Coleman, auxiliado por um analisador de rede HP8716ET da Hewlett-Packard (HP) munido de dois cabos coaxiais conectados às ondas de transmissão e recepção. A faixa de frequência do analisador está entre 50 MHz e 13,5 GHz. Os valores de constante dielétrica (ϵ), da tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) e do fator de qualidade (Q) foram obtidos da frequência de ressonância do modo TE_{011} , para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o Analisador de rede Agilent modelo N5230A, Inc. O modo TE_{011} foi usado por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação (DUBE et al., 2005).

A frequência de ressonância do ressonador na antena ($f_r = f_0$) é o valor de frequência em que a perda de retorno é mínima. Os valores da perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressonador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida à fonte (KAJFEZ; GUILLON, 1998; LUK; LEUNG, 2003; BALANIS, 2013).

4.3.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

Para se estudar os coeficientes de temperatura, deve-se analisar o comportamento do material sob a ação de um gradiente de temperatura. τ_f mede a variação da frequência de ressonância do ressonador dielétrico com a variação de temperatura como visto na Eq. (49) (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

O método aqui trabalhado é a medição usando um modo elétrico transversal (TE_{011}) de um ressonador de haste dielétrica, curto-circuitado em ambas as extremidades por duas placas condutoras paralelas (Método de Courtney). A frequência de ressonância de um ressonador dielétrico cilíndrico (DR) depende da geometria e dos parâmetros físicos do ressonador, bem como das propriedades dielétricas do material (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

Segundo a metodologia de Courtney usamos a proporção aproximada de 2:1 de diâmetro/altura do cilindro, pois com esta relação se tem um fator de qualidade maior do modo TE_{011} .

4.4 Medidas e simulação numérica das Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)

Para as medidas das DRA cilíndricas, os ressoadores dielétricos foram excitados por uma antena monopolo (fio metálico) sobre um plano de terra (POZAR, 2012; BALANIS, 2013). Este plano é composto de cobre, com as dimensões de $(355 \times 300 \times 2,14) \text{ mm}$. O RD foi excitado com o modo $HE_{11\delta}$ por uma sonda proveniente de um cabo coaxial de 8 mm de comprimento. Essa sonda foi ligada ao plano de terra através de um conector SMA e os dados foram obtidos através de um analisador de rede da Agilent, modelo N5230A.

Para a simulação numérica das DRA, usou-se o programa Ansoft's *High Frequency Structure Simulator* (HFSS). Os valores da constante dielétrica e da tangente de perda, obtidos pelo método Hakki-Coleman, foram utilizados como ponto de partida para simulação no HFSS. Com o auxílio do analisador de rede da Agilent, modelo N5230A foi possível obter o coeficiente de reflexão e a Carta de Smith para compará-los com os dados através da simulação numérica mencionada acima, incluindo também o parâmetro de campo distante (*far field parameter*). O programa HFSS foi utilizado para calcular os parâmetros S e a distribuição tridimensional dos campos dentro da estrutura passiva, ou seja, as simulações numéricas foram preparadas para abordar os resultados experimentais.

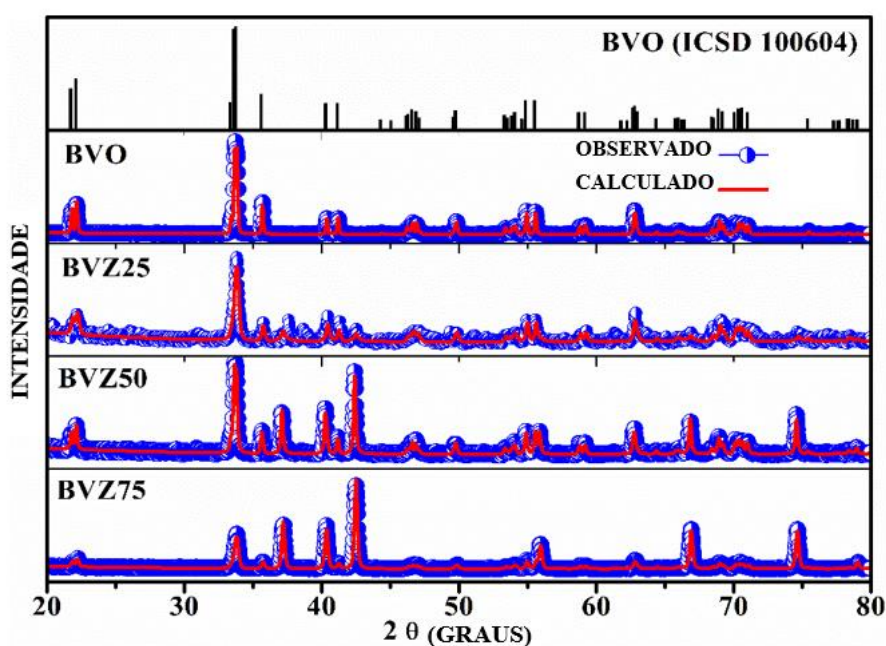
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais do trabalho com análise de micro-ondas (MW) e Radiofrequência (RF) das amostras resultados da mistura de BVO e ZnO, variando as composições do ZnO (óxido de zinco).

5.1 Análise de Micro-ondas (MW)

Com a análise do difratograma, conforme mostrado na Figura 13, podemos afirmar que todos os picos de ZnO estão presentes nas amostras e nenhuma fase extra com relevância foi apresentada.

Figura 13. Difratograma para amostras de BVO e BVO-ZnO



Fonte: elaborada pelo autor

Os picos presentes no difratograma são do BVO e do ZnO e a evolução da análise nos confirma apenas o aumento na adição de ZnO, ou seja, temos um composto BVO-ZnO que é possível observar que todos os picos de BVO (ICSD: 100604) com grupo espacial simétrico monoclinico I2/b[12] estão presentes sem outros picos de referência ou espúrios. Também é possível observar na Figura 13 que todos os picos de ZnO (ICSD: 0292272) da simetria hexagonal e do grupo espacial P63mc estão presentes nos difratogramas. Todas as

medidas no difratograma foram refinadas através do método de *Rietveld*, onde os perfis de difração ajustados apresentaram boas concordâncias com as medidas experimentais, ilustrado isso na figura comparando os valores observados com os valores calculados, com os valores do parâmetro R de acordo com a literatura. O refinamento através do método de *Rietveld* mostrado na Tabela 3 retratam bons resultados e confirmam a formação das fases BVO e dos compostos BVO-ZnO. O valor de R_{wp} , que é o parâmetro residual, mostra valores aceitáveis para as análises difratograma, onde o valor do BVO foi 18,49 %, o parâmetro S foi 1,05 enquanto o fator de Bragg, que é o parâmetro que mostra a eficácia do refinamento, teve valor igual a 5,43, dentro do padrão dito na literatura que deve ter o valor desse padrão inferior a 9. (HOFFART, HEIDER, HUGGINS, WITSCHERL, JOOSS, LENTZ, 1996) caracterizando um bom refinamento.

Tabela 3- Parâmetros refinados para o BVO e BVZ

Amostra	Parâmetros		
	S	R_{wp}	Bragg R-Fator
BVO	1,05	18,49	5,43
BVZ25	1,12	18,96	7,42
BVZ50	0,99	20,39	4,81
BVZ75	0,99	18,81	2,57

Fonte: elaborada pelo autor.

O material cerâmico de BVO foi analisado em micro-ondas pela técnica de Hakki Coleman, na qual a amostra cilíndrica foi feita para que a relação diâmetro/altura fosse de 1:1, como mostrado na Tabela 4, para visualizar o modo TE_{011} . A análise dielétrica da matriz BVO mostrou que a constante dielétrica é aproximadamente 67,31, a tangente de perda dielétrica encontrada foi 1.24×10^{-3} , enquanto o fator de qualidade foi 2,898 GHz. Essa relação é diretamente afetada pela densidade do material.

Tabela 4 Valores da constante dielétrica (ϵ), tangente de perda dielétrica ($tg \delta$), fator de qualidade (Q) e τ .

Amostra	ϵ	$tg \delta$	$Q_{d \times f}$ (GHz)	τ (ppm/°C)
BVO	67,32	$1,24 \times 10^{-3}$	2990	-244,02
BVZ25	15,63	$1,99 \times 10^{-2}$	281	-269,40
BVZ50	12,76	$1,81 \times 10^{-2}$	440	-275,80
BVZ75	10,02	$2,46 \times 10^{-2}$	328	-222,85
ZnO	12,08	$1,41 \times 10^{-2}$	568	70,79

Fonte: elaborada pelo autor.

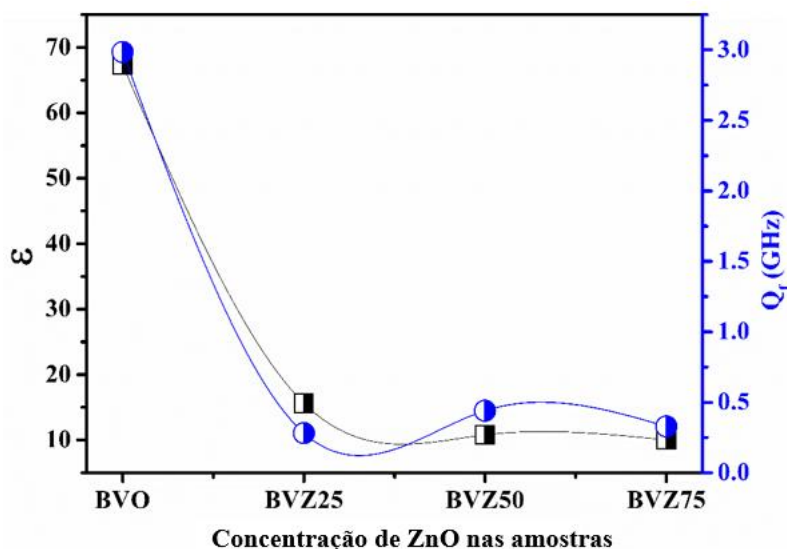
Como podemos ver na Tabela 4 a diminuição do Q se deve a densidade das peças pois, como observado, o valor da densidade relativa (Tabela 2), diminuiu com o aumento da adição de ZnO, fato esse que afeta diretamente as perdas dielétricas do material devido ao grau de porosidade, já observado na literatura (LIU, DUAN, YIN, MEI, SMITH, HARDY, 2003)

Foram dois os motivos principais para a adição de ZnO na matriz cerâmica BVO; o primeiro foi encontrar uma concentração de ZnO com BVO onde pudéssemos ter um coeficiente de temperatura para a frequência de ressonância $\tau_f \leq |10|$, para alcançar a estabilidade térmica; e o segundo motivo foi melhorar as propriedades dielétricas do material como constante dielétrica e perda dielétrica, alterando a sua densidade. A equação 2 mostra a relação que determina a densidade relativa (σ_r), onde ($\sigma_{Theoretical}$) é a densidade teórica e ($\sigma_{Experimental}$) é a densidade experimental:

$$\sigma_r = \frac{\sigma_{Teórica}}{\sigma_{Experimental}} \times 100 \quad (63)$$

Como já mencionado anteriormente, a densidade relativa diminui devido o valor da densidade do ZnO ($\sigma_{ZnO} = 5.61 \text{ g/cm}^3$), que é menor que a densidade do BVO. A Figura 14 abaixo mostra a relação entre a constante dielétrica e o fator de qualidade, pois o fator de perda dielétrica diminui afetando diretamente a constante dielétrica do material e o fator de qualidade, que também tem uma relação intrínseca com o fator perda dielétrica. O aumento da porosidade causada pela adição de ZnO pode ser responsável pela diminuição contínua do valor dielétrico constante nesse sistema. A perda dielétrica apresentada pelos compósitos mostra poucos valores de dispersão em comparação ao BVO. O aumento da porosidade (Tabela 4) e a perda dielétrica do ZnO poderá explicar a dispersão dos valores da $\text{tg } \delta$ em série de compósitos, e que o aumento da porosidade nos materiais favorece o aumento da perda dielétrica medida na faixa de micro-ondas. O fator de qualidade Q_{dxf} mostra o mesmo perfil apresentado pela $\text{tg } \delta$.

Figura 14. Concentração de ZnO nas amostras.

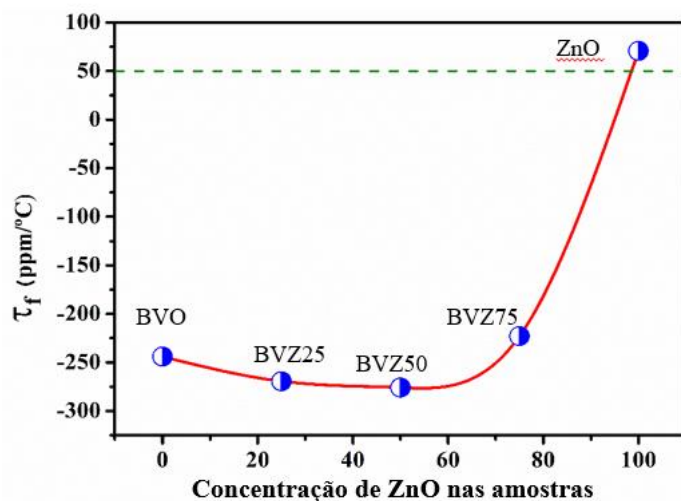


Fonte: elaborada pelo autor.

Pode-se se dizer que quanto maior a densidade relativa do corpo cerâmico, maior a quantidade de dipolos em um valor unitário de treliça; portanto, é mais fácil polarizar a cerâmica para que a relação entre densidade relativa e constante dielétrica revele a mesma tendência de variação, aumentando assim o valor de $Q_d \times f$, como mostrado na Tabela 4 devido ao aumento da frequência do modo TE_{011} .

A Figura 15 e a Tabela 4 mostram a dependência do τ_f na composição das amostras. Como esperado, os valores de τ_f melhoram com a concentração de ZnO e, com base nos resultados apresentados, observando o gráfico, as amostras de BVO mostram valores positivos para τ_f e seu aumento de acordo com adição de ZnO. O τ_f inicia positivo e a concentração mais próxima de τ_f é obtido pelas amostras BVZ75 e ZnO, que possui a melhor estabilidade térmica para concentrações. Materiais cerâmicos com boa estabilidade térmica são materiais de grande relevância nas indústrias de circuitos e antenas na faixa de micro-ondas, onde suas características dielétricas não mudam com a variação da temperatura.

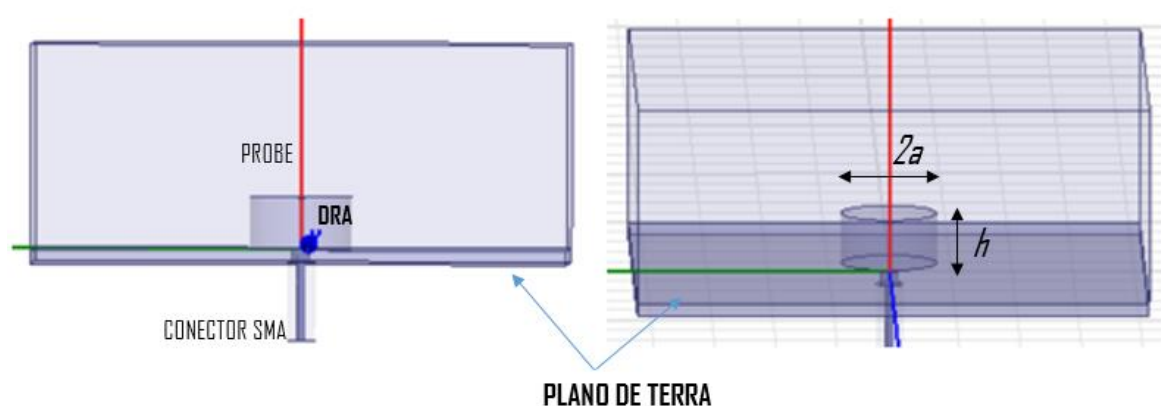
Figura 15. Coeficiente de temperatura da frequência ressonante em amostras de BVO, BVZ25, BVZ50, BVZ75 e ZnO.



Fonte: elaborada pelo autor.

As simulações numéricas foram realizadas pelo software estrutural de altas frequências (HFFS®) para estudar os parâmetros de campo distante para a matriz cerâmica de BVO com adição de 25, 50 e 75% de ZnO.

Figura 16. Construção da DRA cilíndrica no software HFFS®



Fonte: elaborada pelo autor.

Os melhores resultados e características da antena ressonante dielétrica (DRA) foram testados na configuração representada na Figura 16 que mostra na simulação o plano de aterramento, a sonda, o conector SMA e a amostra (DRA) acoplada para visualizar o modo

$HE_{11\delta}$ que tem a equação da frequência ressonante representada na equação 63 e o Fator de qualidade na equação 64, onde “ a ” é o raio do cilindro, “ h ” é a altura, “ c ” é a velocidade da luz e ε é a constante dielétrica da cerâmica.

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a\sqrt{\varepsilon+2}} \left[0.27 + 0.36\left(\frac{a}{2h}\right) + 0.02\left(\frac{a}{2h}\right)^2 \right] \quad (64)$$

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0.01007\varepsilon^{1.3} \frac{a}{h} \left\{ 1 + 100e^{-2.05\left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80}\left(\frac{a}{h}\right)^2\right)} \right\} \quad (65)$$

O propósito dessa estrutura era mostrar o melhor acoplamento para obtermos alguns parâmetros de campo distante como ganho, eficiência, digrama de irradiação e coeficiente de reflexão. Espaços de ar (*air gaps*) entre as amostras, sonda coaxial (probe) e plano de aterramento foram ajustados para melhorar a impedância característica no modelo teórico, tentando aproximar os resultados simulados dos experimentais. Nesse estudo, a DRA foi alimentada lateralmente por uma sonda conectada a um analisador de rede modelo *Agilent C5230A*.

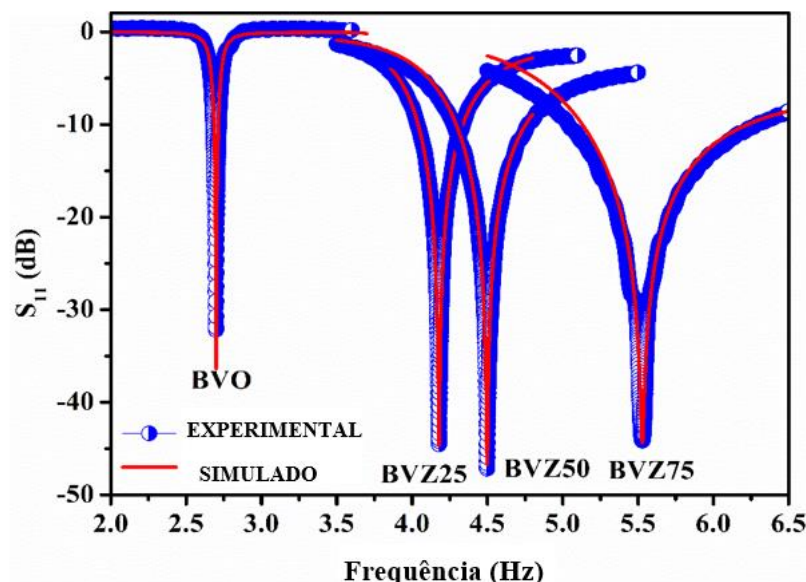
Tabela 5. Frequência de ressonância (f_r), ganho realizado, eficiência de radiação, largura de banda (BW) e diretividade em estudo com valores experimentais da matriz cerâmica BVO.

Antennas	f_r Exp (GHz)	Ganho Realizado (dBi)	Eficiência de radiação (%)	BW _(-10dB) Exp. (%)	Diretividade (dB)
BVO	2,689	5,85	92,65	12,53	4,17
BVZ25	4,179	3,40	80,95	17,03	4,21
BVZ50	4,497	3,12	78,05	24,34	4,00
BVZ75	5,528	3,35	83,23	40,82	4,03

Fonte: elaborada pelo autor

Na simulação, foi observado que o parâmetro S_{11} e a largura de banda de cada amostra estão bem ajustados em comparação aos dados experimentais com erros próximos de zero, mostrados na Tabela 5. Apesar da frequência de operação da DRA, cujo modo visualizado é o $HE_{11\delta}$ seja diferente da frequência na técnica de *Hakki Coleman* que utiliza o modo TE_{011} , apenas pequenas alterações foram necessárias para a tangente de perda ($tg \delta$) e a constante dielétrica (ε), onde pequenos ajustes foram feitos nos *gaps* horizontal (e1) e vertical (e2), conforme demonstrado na literatura. (ROCHA, FREIRE, COSTA, SOHN, JUNQUEIRA, CORDARO, SOMBRA, 2007)

Figura 17. Coeficiente de reflexão para DRA proveniente de BVO e adições de ZnO. Resultados da simulação numérica.



Fonte: elaborada pelo autor

Considerando os resultados satisfatórios obtidos entre os dados experimentais e a simulação ilustrados na Figura 17 e na Tabela 5, é possível afirmar que a amostra de BVO teve o maior ganho, de 5,85 e uma eficiência de radiação de 92,65%. A maior largura de banda foi ajustada para a amostra BVZ75, 40,82%, onde esses valores são influenciados diretamente pelo fator de qualidade (Q) e a perda dielétrica.

Analisando o coeficiente de reflexão $|\Gamma|$, o padrão de onda estacionária e a frequência de pico ressonante, encontramos a impedância complexa da amostra **BVO**, $Z=43,34 - j14,69$, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros obtidos pela simulação da Carta de Smith.

Amostra	$R(\Omega)$	$X(\Omega)$	Frequência	VSWR	$ \Gamma $	T(%)	Angulo (°)	Γ_{pwr} (%)
BVO	43,34	-14,69	2,698	1,15	0,07	0,93	18,72	0,0049
BVZ25	49,50	-0,26	4,179	1,01	0,005	0,995	0,3	0,0025
BVZ50	50,42	0,12	4,498	1,01	0,004	0,996	0,14	0,0016
BVZ75	49,63	-0,029	5,528	1,01	0,004	0,996	0,03	0,0016

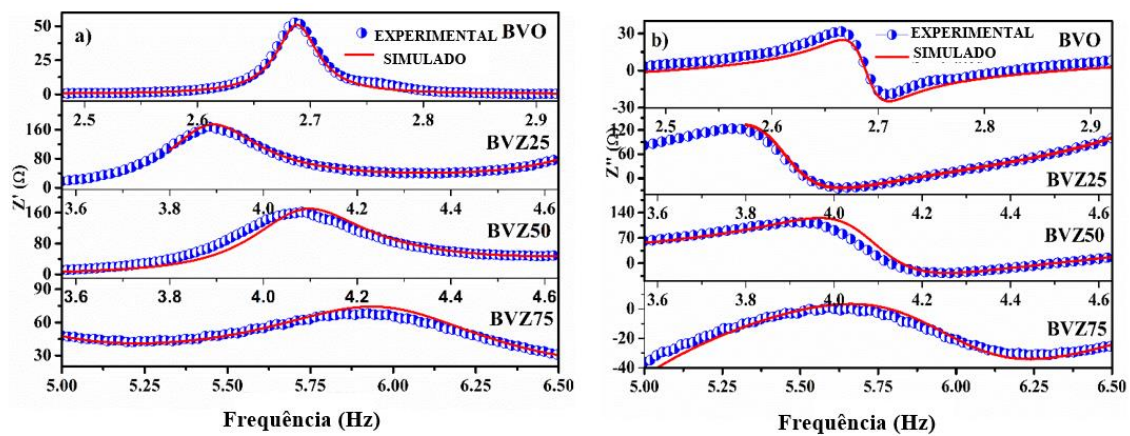
Fonte: elaborada pelo autor

Levando em consideração o valor da impedância característica da amostra BVO, o coeficiente de reflexão (Γ) foi de 0,07, apresentando baixa perda de reflexão e alto coeficiente de transmissão da tensão (T), que foi de 0,93 e, consequentemente, baixo

coeficiente de potência refletida (Γ_{pwr}), que foi de 0,0049. O VSWR para esta amostra foi 1,15, o que indica um bom casamento de impedância e os parâmetros analisados indicam que uma potência satisfatória foi transmitida pela antena com baixa reflexão. Para a amostra **BVZ50**, a impedância complexa está localizada em $Z = 50,42 + j0,12$. Para esta amostra, um baixo coeficiente de reflexão, um T alto e um Γ_{pwr} baixo são mostrados, conforme mostrado na Tabela 6. O ângulo de fase é 0,12 positivo, indicando que está na direção da carga pelo sinal positivo. Todas as outras amostras estão na direção oposta, ou seja, no sentido do gerador pelo sinal negativo do ângulo de fase. As amostras também mostram o VSWR próximo à unidade, indicando que eles têm uma boa combinação de impedância e alta eficiência de radiação.

A parte real e imaginária da impedância complexa das antenas simuladas e experimentais, são mostradas na Figura 18, onde pode-se observar que a diferença entre os resultados da simulação e os valores experimentais apresentam curvas bem ajustadas. A partir desses dados, uma mudança na frequência de pico ressonante para valores crescentes é percebida.

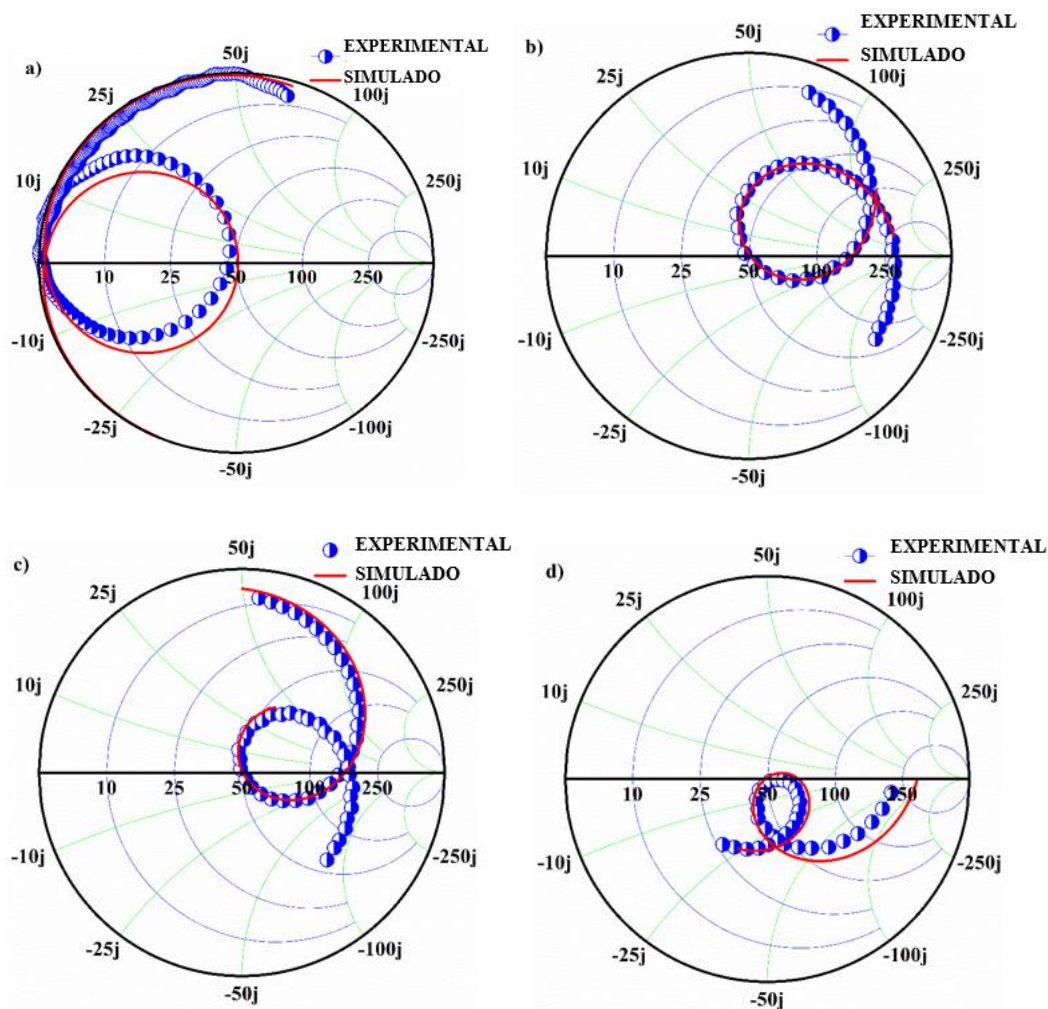
Figura 18. Impedância da parte real e imaginária, experimental e simulada de ressoadores dielétricos BVO-ZnO.



Fonte: elaborada pelo autor

Os gráficos da Carta de Smith mostrados na Figura 19 a seguir, indicam que os parâmetros de espalhamento do modelo experimental e simulado mostram uma excelente concordância no casamento de impedância. Traçando a impedância no plano polar de reflexão obtém o gráfico de Smith de impedância, que é uma relação de transformação entre o meio-ciclo do plano de impedância superior e a área do círculo unitário no plano de reflexão (meio ciclo inferior), em que as partes reais e imaginárias nos dois lados devem ser iguais (OLIVEIRA, BEZERRA, DE MORAIS, SILVA, GOES, COSTA, SOMBRA, 2019)

Figura 19 Cartas de Smith com impedância (Z) de entrada. Dados experimentais e simulados.



Fonte: elaborada pelo autor

Na Figura 19, levando em consideração as perdas na impedância (Z) de entrada, a amostra BVO está localizada em uma região de baixa resistência, quer dizer, alta condutividade, conforme Figura 19a. A amostra BVZ25 é encontrada em uma região de alta resistência ou baixa condutância, conforme Figura 19b, e o mesmo está ocorrendo para as amostras BVZ50 e BVZ75, mostrado nas Figura 19c e 19d, respectivamente.

O valor da impedância no ponto onde os dois ciclos se unem, pode resultar em uma reatância positiva ou reatância indutiva se os pontos estiverem localizados no topo (+) e uma reatância capacitiva se os pontos estiverem localizados na metade inferior (-). (OLIVEIRA, BEZERRA, DE MORAIS, SILVA, GOES, COSTA, SOMBRA, 2019)

A Carta de Smith também mostra que os valores das impedâncias simulados estão próximos dos valores da impedância característica, que é 50Ω , ou seja, pode-se considerar que, nas respectivas frequências de ressonância, todas as antenas podem atingir uma transferência de potência máxima entre as antenas, de acordo com o sistema de transmissão [43] e as linhas de impedância obtidas pela relação $Z = R + jX$, representando que os valores de cada antena estudada está indicada na Tabela 7.

Tabela 7. Valores dos componentes das linhas de impedância da matriz cerâmica BVO e suas respectivas adições de ZnO

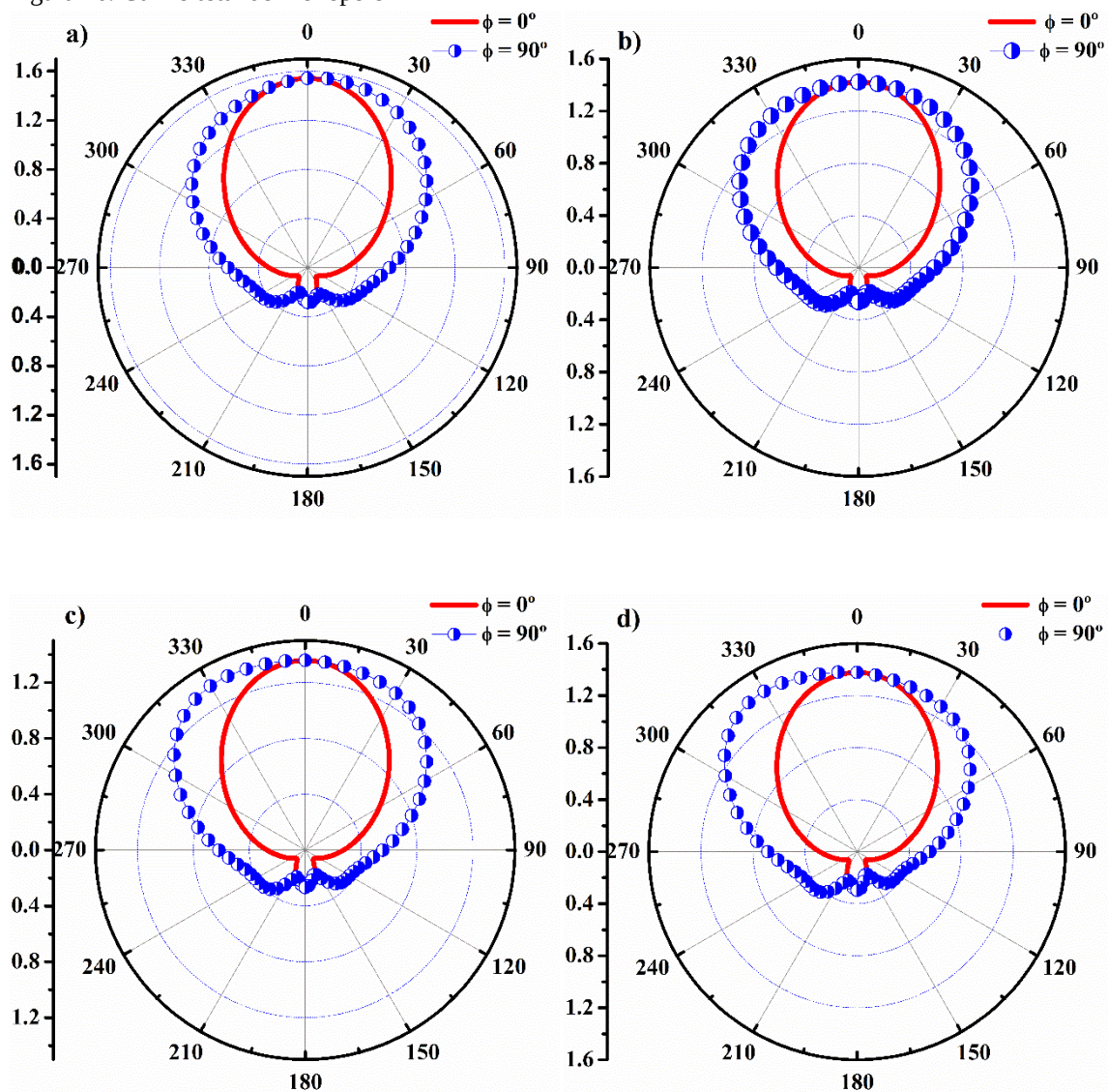
	BVO	BVZ25	BVZ50	BVZ75
R (Ω)	52,38	50,16	50,03	53,56
jX	-1,03	-1,32	0,926	-0,401

Fonte: elaborada pelo autor

Pode-se observar na Figura 19 e na Tabela 7 que todas as antenas estudadas possuem valores em X negativo, representando uma reatância capacitiva para BVO, BVZ25 e BVZ75 [35,40,41] e, reatância positiva ou reatância indutiva BVZ50. No entanto, os componentes da linha de impedância no loop estão se movendo no sentido horário (em direção ao gerador). A amostra BVO tem o loop próximo ao ponto de resistência zero ($R = 1,18\Omega$), que estaria próximo a um curto-circuito. (OLIVEIRA, BEZERRA, DE MORAIS, SILVA, GOES, COSTA, SOMBRA, 2019)

A Figura 20 a seguir mostra o diagrama de radiação onde o maior ganho obtido foi para a amostra de BVO, seguido pela amostra de BVZ25 que teve 3,40 dBi onde nós temos alta eficiência de radiação de 80,95% com a maior diretividade (4,21 dB) entre as amostras sendo que a maior porcentagem de largura de banda foi observada para a amostra BVZ75 com 40,82%, conforme já apresentado na Tabela 5.

Figura 20. Ganho total do monopolo DRA



Fonte: elaborada pelo autor

O padrão de radiação foi simulado no plano E (campo elétrico), onde $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, que indica boa eficiência no acoplamento da sonda devido à simetria dos lóbulos. Todas as amostras apresentam resultados semelhantes, ou seja, todas as antenas possuem padrões semelhantes e dentro da faixa de microondas, o que torna possível a aplicação dessas antenas em sistemas de comunicação via satélite, internet sem fio, telefonia celular, radar, forno de microondas, recepção de rádio e outros (PETOSA, 2007).

5.2 Análise de Radiofrequência (RF)

Nessa parte do estudo foi realizada a espectroscopia de impedância complexa de cerâmicas de vanadato de bismuto (BiVO₄) com diferentes adições de ZnO (25, 50 e 75% em peso). BiVO₄ (BVO) foi sintetizado pelo método de reação no estado sólido e calcinado a 500°C e compósitos BVO-ZnO foram moldados em pellets cerâmicos sinterizados a 700°C. A difração de raios X (XRD) foi usada para analisar a estrutura cristalina do BVO e dos compósitos BVO-ZnO; nenhum foi observado durante a fase espúria da síntese. A análise por espectroscopia de impedância complexa (CIS) mostrou que o aumento da concentração de ZnO revela a presença de um processo de transferência de carga termo-ativado com aumento da energia de ativação para a amostra com 25% em peso de ZnO. À temperatura ambiente, o aumento da concentração de ZnO na matriz do BVO manteve um valor alto para a constante dielétrica (ϵ), da ordem de 104 na frequência de 1 Hz. A alteração normalizada média foi usada para identificar a temperatura na qual a densidade disponível de estados de carga aprisionados desaparece em cada amostra. O coeficiente de temperatura da capacitância foi positivo para BVO e negativo para compósitos. O ajuste através do circuito equivalente apresentou excelente resposta elétrica para os compósitos, e identificou associação com três resistores, cada um em paralelo um elemento de fase constante, mostrando a influência do grão e do contorno do grão no processo de condução termoativa.

O pó de BVO foi preparado usando estequiometria adequada à Equação 1, através de um método convencional de reação em estado sólido. Os óxidos comerciais V₂O₅ (Aldrich, 99% de pureza) e Bi₂O₃ (Vetec, 98% de pureza) foram usados na síntese de BVO, e o ZnO (Vetec, 99,9% de pureza) foi usado na formulação de compósitos BVO-ZnO.



As amostras foram feitas por uma simples mistura de BVO e ZnO, variando a concentração de ZnO de 0 a 75% em peso; misturas denominadas BVO, BVZ25, BVZ50 e BVZ75 tinham uma concentração de 0, 25, 50 e 75% em peso de ZnO, respectivamente, para compor as misturas BVO-ZnO.

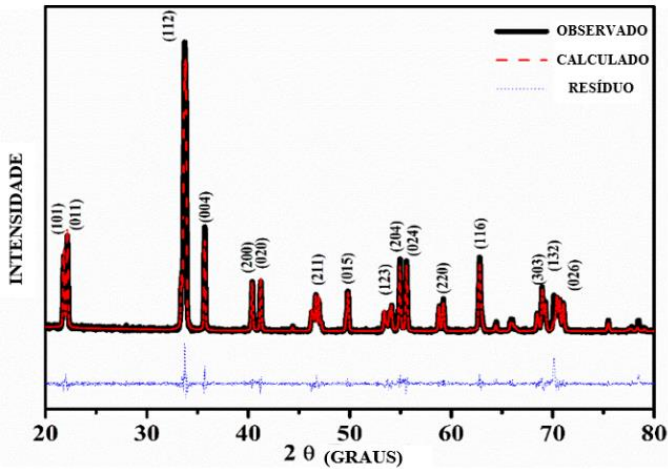
Uma quantidade estequiométrica de Bi₂O₃ e V₂O₅ foi moída por 6 h em um frasco de poliacetal usando bolas de zircônia em moinhos planetários. O mesmo processo de mistura foi adotado para amostras com adição de ZnO, as quais foram sinterizadas a 700°C por 4 h.

Os pós sinterizados de BVO e BVZ foram submetidos a taxas de aquecimento / resfriamento de $0,5^{\circ} \text{ min}^{-1}$. Os pós foram subsequentemente examinados à temperatura ambiente usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) em um difratômetro Rigaku $\text{K}\alpha$ em uma faixa angular de ($20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$). As fases da cerâmica BVO e BVZ formadas nos processos de calcinação e sinterização foram identificadas pela análise do pico de difração. Um refinamento de *Rietveld* foi realizado para estimar os parâmetros estruturais e confirmar as fases cristalinas propostas. O pó de BVO e os compósitos BVO-ZnO foram convertidos em pellets usando uma prensa hidráulica a uma pressão uniaxial constante de 98 MPa. Neste processo, o álcool polivinílico (PVA) foi usado como aglutinante para reduzir a fragilidade dos grânulos. Um processo de sinterização a 700°C por 4h em atmosfera de ar, com uma etapa intermediária de 500°C por 2h, foi utilizado para eliminar o ligante orgânico. Após o processo de sinterização, todos os pellets cerâmicos foram polidos, e as faces foram pintadas com tinta condutora de cada lado para garantir um bom contato elétrico.

Um analisador de impedância controlado por computador (*Solartron 1260*) foi usado para medir os parâmetros dielétricos em função da frequência ($1 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$) na faixa de temperatura $300^{\circ}\text{C} - 460^{\circ}\text{C}$.

Para identificar a fase presente no BVO, a amostra foi analisada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX). Aos dados experimentais foi aplicado o método dos mínimos quadrados, que constitui o método de *Rietveld*, onde os perfis foram comparados com a fase padrão da estrutura da base de dados de cristais inorgânicos (ICSD) 100604; o padrão experimental é mostrado na Figura 21. Na Figura 21, a diferença entre a intensidade calculada e a intensidade observada representa o resíduo, que é um valor pequeno. O plano 112 mostra o pico principal do BVO e outros planos mostram picos que identificam claramente o BVO, sem qualquer fase de pureza principal. (SILVA, FERNANDES, SOMBRA, 2019)

Figura 21. Intensidade observada e calculada do padrão de difração do pó de BiVO₄



Fonte: elaborada pelo autor

No refinamento *Rietveld*, foi utilizado o programa DBWS9807 e a interface gráfica fornecida por *Bleicher* et al. [24] foi usado para obter parâmetros de refinamento. O BVO apresenta uma estrutura monoclinica do grupo espacial I2 / b. Os resultados do refinamento mostram que o difratograma experimental era de fase única, com apenas uma fase BVO; os parâmetros mostram que o refinamento foi eficaz, pois apresentam boa concordância entre os espaçamentos interplanares observados e calculados, sem qualquer vestígio de picos extras. Os resultados do refinamento estão listados na Tabela 8 e os controles de parâmetros são consistentes com os resultados relatados (RIETVELD, 1967; DUBE, ZURMUHLEN, BELL, SETTER, WERSING, 2005).

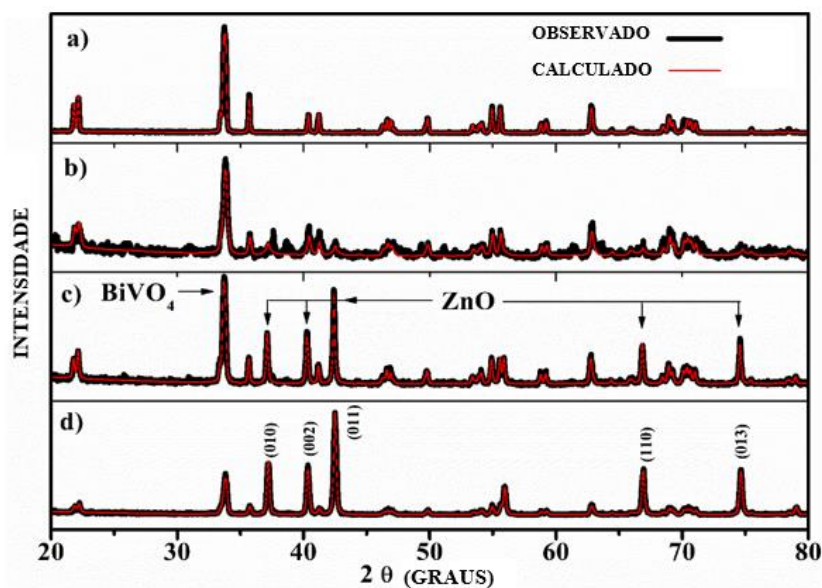
Tabela 8. Dados de refinamento de *Rietveld* para os padrões de amostra BVO obtidos por difração de raios-X.

PARÂMETROS ESTRUTURAIS					
a	5,195	b	5,0935	c	11,7045
α	90,0	β	900	γ	90,383
densidade	6,955	Massa (%)	100,0	Molar (%)	100,0
R-P (%)	12,76	R-WP (%)	18,49	R-Esperado	16,76

Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 22 mostra os padrões de potência de XRD de BVO, BVZ25, BVZ50 e BVZ75 em temperatura ambiente. Esta análise foi realizada para investigar as fases nas amostras e entender melhor o comportamento dielétrico e elétrico dessas cerâmicas fabricadas.

Figura 22. Difração de raios-X (XRD) de amostras sinterizadas a 700°C / 4h: a) BVO (ICSD-100604), b) BVZ25, c) BVZ50 e d) BVZ75



Fonte: elaborada pelo autor

Conforme Figura 22, nenhuma fase secundária foi observada para os padrões obtidos para BVO e BVO-ZnO puros. A partir dos resultados, pode-se observar como a intensidade dos principais picos de BVO e ZnO evoluem com o aumento da concentração de ZnO. O refinamento de Rietveld realizado nos compósitos mostra que os parâmetros obtidos levaram à identificação de apenas duas fases cristalinas, BVO e ZnO, e todos os valores de R Bragg, S e R_{wp} estão de acordo com o refinamento aceitável proposto na literatura (SILVA, FERNANDES, SOMBRA, 2012). Os valores dos parâmetros residuais de refinamento estão listados na Tabela 9 abaixo, que mostra o R_{wp} , que é um parâmetro de mérito (quanto menor o seu valor, melhor o difratograma calculado pelo DBWS) e deve estar entre 10 e 20; os parâmetros S ficaram todos abaixo de 1,5, enquanto o R Bragg, que é usado na indicação dos modelos para cada fase e é influenciado por parâmetros instrumentais e estruturais, ficaram todos abaixo de 9%. Assim, a fase proposta para refinamento está de acordo com os resultados do experimento.

Tabela 9. Dados de refinamento de Rietveld para os padrões de amostra BVO-BVZ obtidos a partir de difração de raios-X

Amostra	Parâmetros		
	S	R _{wp}	Fator R de Bragg
BVO	1,05	18,49	5,43
BVZ25	1,12	18,96	7,42
BVZ50	0,99	20,39	4,81
BVZ75	0,99	18,81	2,57

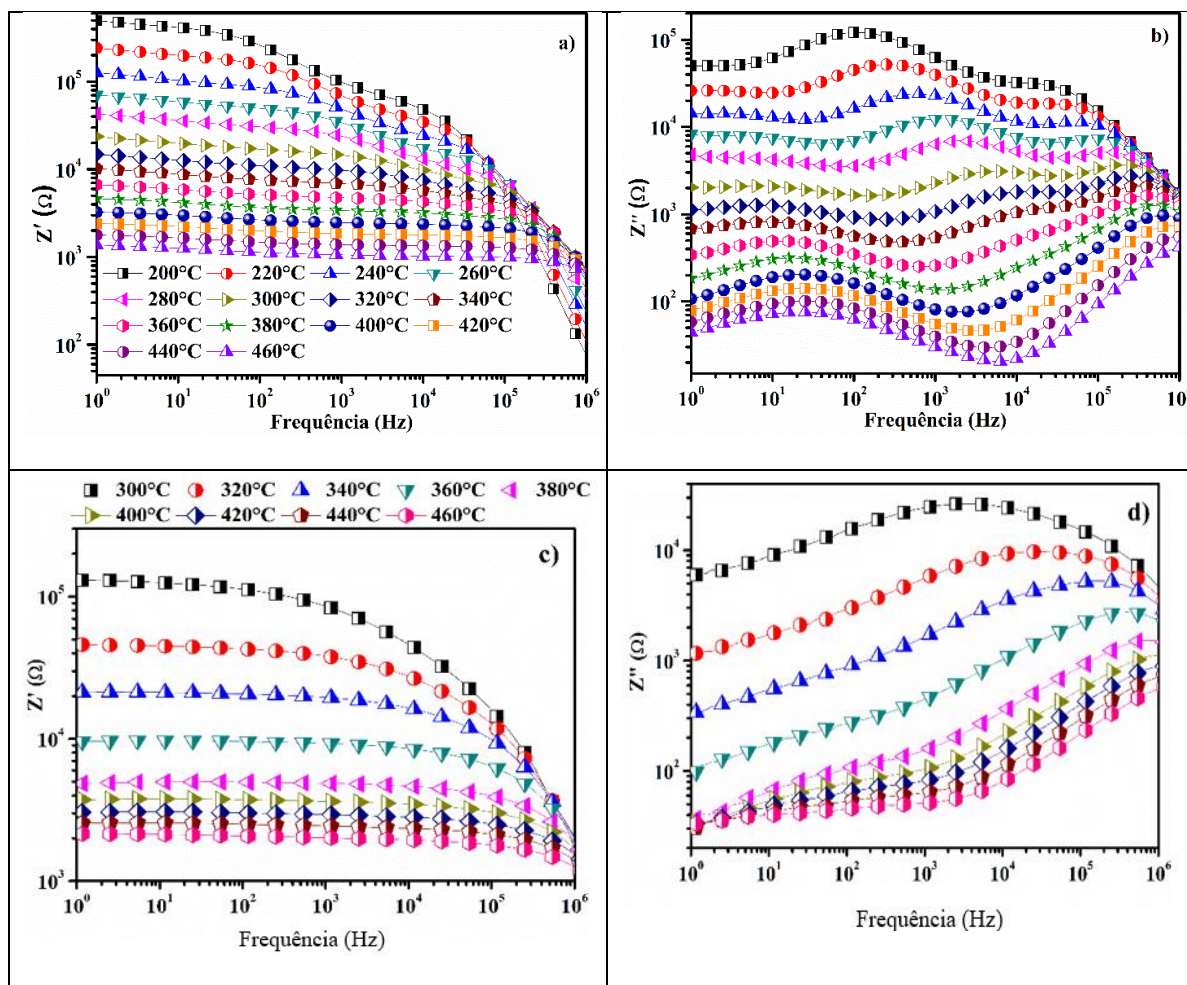
Fonte: elaborada pelo autor

O método de espectroscopia de impedância complexa (CIS - *Complex Impedance Spectroscopy*) foi utilizado para analisar as propriedades elétricas e dielétricas (impedância, condutividade, constante dielétrica, perdas e energia de ativação) das amostras estudadas (PASCOAL, MACHADO, PANDOLFELLI, 2002) utilizando a faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz com temperatura variando de 300°C a 460 °C. As propriedades dielétricas podem ser expressas como uma função dos complexos de impedância (Z^*), módulo elétrico (M^*) e constante dielétrica (ε^*), expressos matematicamente como:

$$Z^* = Z' - jZ''; M^* = 1/\varepsilon^*(\omega) = j(\omega C_0); Z^* = M' - jM'' \quad (67)$$

onde (Z' , M') e (Z'' , M'') são os componentes reais e imaginários de impedância e módulo, respectivamente; ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), e o número imaginário $j = \sqrt{-1}$ (CHEN, PAN, YAO, CHEN, YANG, YUAN, ZHOU, 2015). A Figura 23a e 23c mostram os resultados dos valores reais da impedância e as Figuras 23b e 23d mostram a impedância imaginária para BVO e BVZ25, respectivamente.

Figura 23. Dependência das partes real e imaginária da impedância com frequência em diferentes temperaturas para a) BVO e b) BVZ25



Fonte: elaborada pelo autor

À medida que a temperatura aumenta, uma região cada vez mais independente da frequência é observada; esta região na Figura 23a varia de 1 Hz a 2×10^5 Hz. Após esta região no domínio de alta frequência, ocorre uma diminuição da barreira de energia com a separação dos portadores de carga nos materiais, enquanto na Figura 23c, com a adição de ZnO, há um efeito de polarização predominante - conforme a temperatura aumenta com o aumento da frequência os dipolos não são mais capazes de seguir o campo elétrico, causando uma frequência de região independente na faixa de 1 Hz a 4×10^5 Hz. Assim, há uma diminuição na barreira de energia devido à liberação de cargas espaciais.

As Figuras 23b e 23d mostram a impedância imaginária da amostra pura e da amostra com ZnO adicionado. Esses gráficos são adequados para a avaliação da frequência de relaxamento da maioria dos componentes resistivos de RF. Nessas curvas destacamos o aparecimento de picos que se movem em direção a valores de maior frequência com o aumento

da temperatura; conseqüentemente, Z' diminui com o aumento da temperatura. Na Figura 23b temos dois picos: o primeiro está localizado na frequência de 20 Hz e o segundo na frequência de 200 Hz. Ambos são bastante amplos e há dispersão com o aumento da temperatura, conforme mostrado na Figura 23d, com pico na frequência de 300 Hz a 300 ° C que se move para altas frequências.

O deslocamento dos picos máximos de Z'' ocorre na frequência máxima para todas as amostras, indicando uma condução ativa associada à reorientação dipolo, característica de sistemas com alta constante dielétrica (ϵ), conforme mostrado na Tabela 10 a seguir, eletrônica de condução devido a grãos (volume), limite de grão e efeitos de interface para amostras BVO e grão (volume) para BVZ25-BVZ75.

Tabela 10. Os valores de Z' , Z'' , ϵ e σ_{dc} para todas as amostras a 1 Hz.

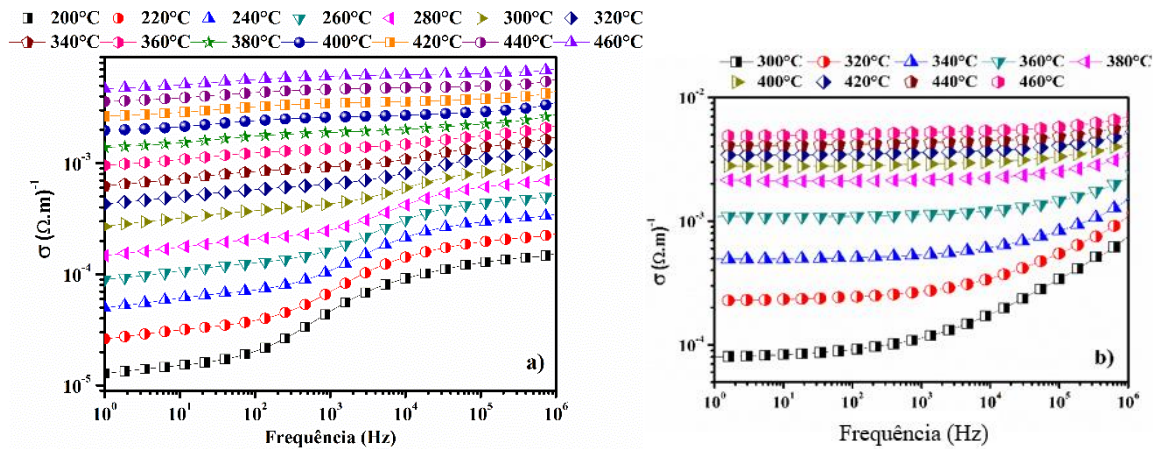
	BVO	BVZ25	BVZ50	BVZ75
Temperatura ambiente				
Z' (Ω)	2,61x10 ⁴	5,78x10 ⁵	2,68x10 ⁵	3,37x10 ⁵
Z'' (Ω)	3,69x10 ⁴	2,73x10 ⁴	1,94x10 ⁴	2,48x10 ⁴
ϵ	2,61x10 ⁴	1,53x10 ⁴	5,06x10 ⁴	4,09x10 ⁴
σ_{dc} ($\Omega.m$)⁻¹	1,57x10 ⁻⁵	1,81x10 ⁻⁵	3,89x10 ⁻⁵	3,09x10 ⁻⁵
300 °C				
Z' (Ω)	4,95x10 ⁵	1,33x10 ⁴	6,59x10 ⁴	5,28x10 ⁴
Z'' (Ω)	5,02x10 ⁴	5,83x10 ³	3,22x10 ³	2,67x10 ³
ϵ	4,13x10 ⁵	6,38x10 ⁴	1,39 x10 ⁵	1,80 x10 ⁵
σ_{dc} ($\Omega.m$)⁻¹	1,27x10 ⁻⁵	7,98x10 ⁻⁵	1,58x10 ⁻⁴	1,98x10 ⁻⁴
460 °C				
Z' (Ω)	1,36x10 ³	2,14x10 ³	8,98x10 ³	3,88x10 ⁴
Z'' (Ω)	4,40x10 ¹	3,19x10 ¹	6,06x10 ²	4,36x10 ²
ϵ	2,71x10 ⁶	1,30x10 ⁶	1,41x10 ⁶	8,27x10 ⁵
σ_{dc} ($\Omega.m$)⁻¹	4,67x10 ⁻³	4,98x10 ⁻³	1,16x10 ⁻⁴	1,05x10 ⁻⁴

Fonte: elaborada pelo autor

A variação da impedância real e imaginária observada na Tabela 10 (a 1 Hz) pode ser explicada pelas propriedades dielétricas do ZnO, com uma variação na redução da polarização da carga espacial com o aumento da frequência no material.

A Figura 24 mostra a condutividade (σ) e sua correlação com a medição macroscópica, o movimento microscópico dos portadores de carga e a dependência da temperatura.

Figura 24 Condutividade real com frequência em diferentes temperaturas para a) BVO e b) BVZ25



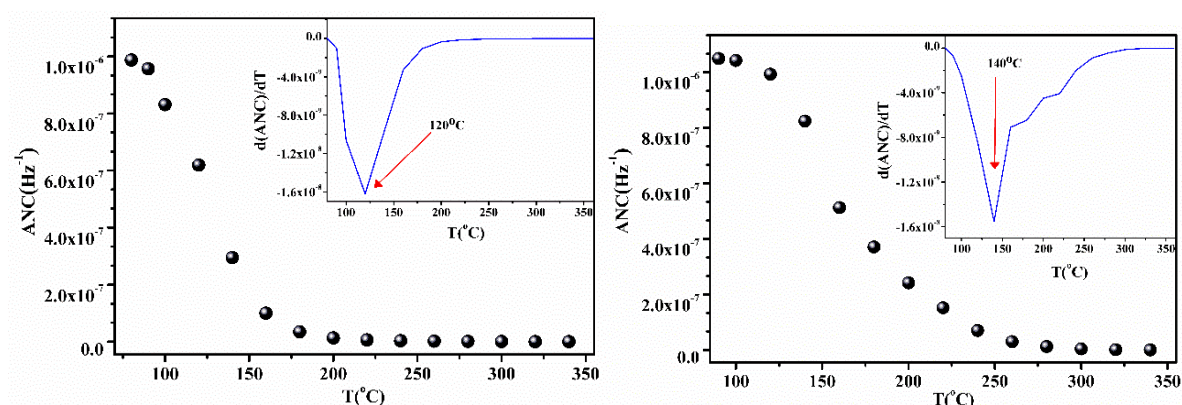
Fonte: elaborada pelo autor

Este fenômeno (σ) é geralmente analisado usando a lei de *Jonscher* (CHEN, ONG, NEO, VARADAN, 2004). A relação de Arrhenius $f = f_0 \exp [-E_a / kT]$ ou $\sigma = \sigma_0 \exp [-E_a / kT]$ - onde E_a é a energia de ativação relacionada ao processo de condução, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta - é adequado porque a razão de Arrhenius pode explicar suficientemente os processos termo-ativados mostrados nos resultados dos espectros de condutividade e módulo elétrico imaginário.

Os resultados das energias de ativação de cada amostra foram obtidos através da frequência de pico do módulo elétrico (f_{peak}) e da condutividade DC a 1 Hz.

A Figura 25 mostra o comportamento da mobilidade dos portadores de carga nas amostras BVO e BVZ25 por meio da variação normalizada média (ANC), que compara as mudanças observadas na variação da parte real da impedância (Z') contra a frequência em diferentes temperaturas. ANC é considerada a resposta intrínseca do material e calculada pela relação $(\Delta Z' / \Delta f) / Z_0'$ para todas as temperaturas, onde $\Delta Z' = Z'_{low} - Z'_{high}$ e $\Delta f = f_{low} - f_{high}$. Os termos de impedância Z'_{low} e Z'_{high} são os valores de Z' nas frequências baixa e alta (f), respectivamente [*]. Z_0' é o valor da parte real da impedância extraída do limite de baixa frequência por extrapolação de Z' em cada temperatura

Figura 25. Dependência do ANC com a temperatura para os compósitos. a) BVO e b) BVZ25; o gráfico inserido é a taxa de variação de ANC com a temperatura.



Fonte: elaborada pelo autor

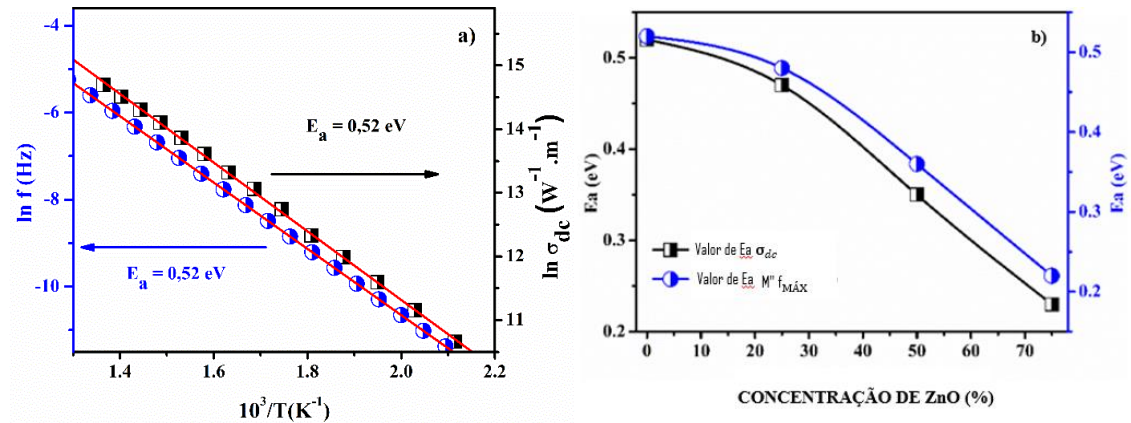
De acordo com ambos os gráficos, observa-se uma região de baixa temperatura; os valores ANC são menos dependentes da temperatura em torno de 10^{-6} Hz^{-1} . Em seguida, o ANC diminui até atingir o valor de $1,3 \times 10^{-8}$ a 200 °C e 280 °C nas curvas de BVO e BVZ25, respectivamente; depois disso, o ANC independe da temperatura com o aumento desse parâmetro. Essas mudanças indicam diferentes mecanismos de condução para diferentes regiões de temperatura. As inserções na Figura 25a e 25b representam a dependência da temperatura da taxa de mudança para ANC. A inclinação mostra informações sobre a temperatura correspondente ao número de densidade de cargas aprisionadas liberadas. Quando a derivada do ANC atinge um valor mínimo, a densidade disponível de cargas aprisionadas desaparece. Tais efeitos são observados nas amostras BVO e BVZ25 a 120 °C e 140 °C, respectivamente. Esse comportamento confirma a presença de diferentes mecanismos de condução.

O aumento na concentração de ZnO causa um aumento na condutividade, conforme listado na Tabela 10 e Figura 24a e 24b. Para todas as amostras em baixa frequência e baixa temperatura, um platô de condutividade constante foi encontrado associado à condutividade DC. Posteriormente, o aumento no ZnO adicionado causou um ligeiro aumento nos valores de condutividade.

Todas as amostras, conforme mostrado na Figura 26 e na Tabela 11 abaixo, os valores da energia de ativação, obtidos a partir da condutividade e relaxamento de frequência, apresentam pequenas variações de valores quando comparados com outros trabalhos da literatura (CHEN, ONG, NEO, VARADAN, 2004); isso indica que as entidades elétricas envolvidas e responsáveis pela condução elétrica e pelo processo de relaxamento são as

mesmas. O coeficiente angular mostrado na Figura 26 indica que ambas as medições (σ e $M''_{\text{máx}}$) mostram o mesmo processo ativado termicamente.

Figura 26. Os gráficos de Arrhenius para a) BVO e b) todas as amostras com dependência de σ_{DC} e $f_{\text{MÁX}}$ (pico) vs $1000/T$



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11. Energias de ativação para as amostras BVO-ZnO e RF à temperatura ambiente, ϵ e $\text{tg } \delta$

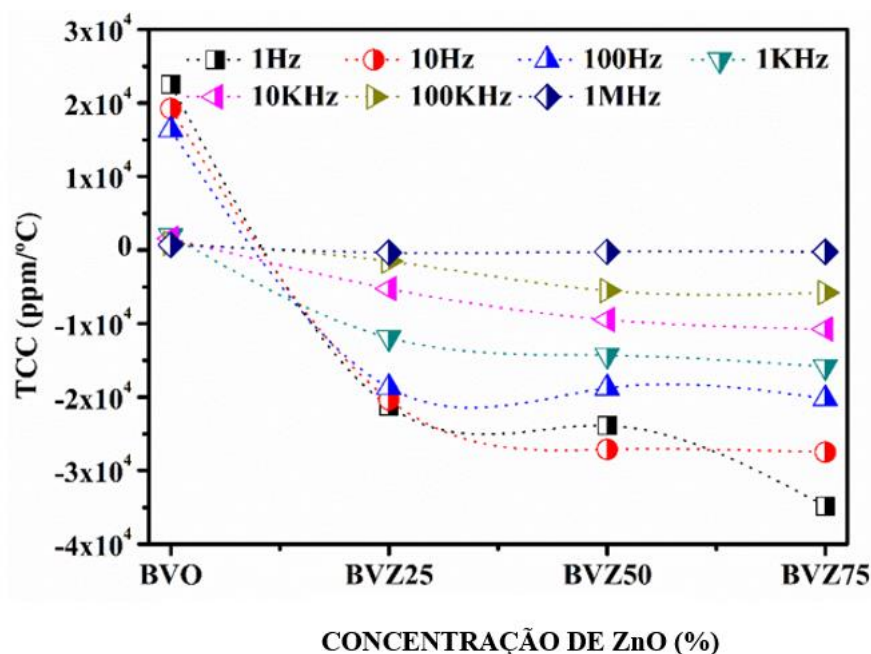
Fonte de dados	BVO	BVZ25	BVZ50	BVZ75
Energia de ativação (eV)				
Espectro do modulo condutividade DC	0,52 eV	0,48 eV	0,36 eV	0,22 eV
	0,52 eV	0,47 eV	0,35 eV	0,23 eV
Medições dielétricas em RF a 100 Hz				
ϵ (100 Hz)	$3,18 \times 10^2$	$3,21 \times 10^2$	$4,91 \times 10^2$	$3,36 \times 10^2$
$\text{tg } \delta$ (100 Hz)	$1,04 \times 10^1$	$1,11 \times 10^1$	$1,55 \times 10^1$	$1,81 \times 10^1$

Fonte: elaborada pelo autor

Esse comportamento pode ser explicado pelo baixo valor de E_a para o ZnO em comparação ao BVO e pelas vacâncias no BVO decorrentes da sinterização. Porém, os valores de E_a obtidos pela equação de condutividade de Arrhenius e pelo deslocamento da frequência de relaxação para o espectro imaginário estão mais próximos e podem ser associados ao mesmo processo termicamente ativado.

Outro parâmetro muito importante em aplicações de engenharia eletrônica e componentes de RF é o coeficiente de capacitância de temperatura (TCC), conforme Figura 27 e Tabela 12; contanto que este valor seja próximo de zero, ele pode ser aplicado como um componente em circuitos devido à estabilidade térmica.

Figura 27. Variação da capacitância com a temperatura (TCC) para todas as amostras



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 12. Valores de TCC por amostras

Frequência	BVO	BVZ25	BVZ50	BVZ75
f = 1 Hz (TCC(ppm/°C))	22506,1	-21216,40	-23897,89	-34844,84
f = 10 Hz (TCC(ppm/°C))	19264,2	-20362,67	-27122,27	-27486,13
f = 100 Hz (TCC(ppm/°C))	16346,5	-18687,00	-18781,29	-20226,06
f = 1 kHz (TCC(ppm/°C))	1968,85	-11918,35	-14329,56	-15872,09
f = 10 kHz (TCC(ppm/°C))	1602,16	-5243,36	-9469,31	-10746,68
f = 100 kHz (TCC(ppm/°C))	891,78	-1521,90	-5513,97	-5791,16
f = 1 MHz (TCC(ppm/°C))	704,22	-325,35	-240,11	-222,05

Fonte: elaborada pelo autor

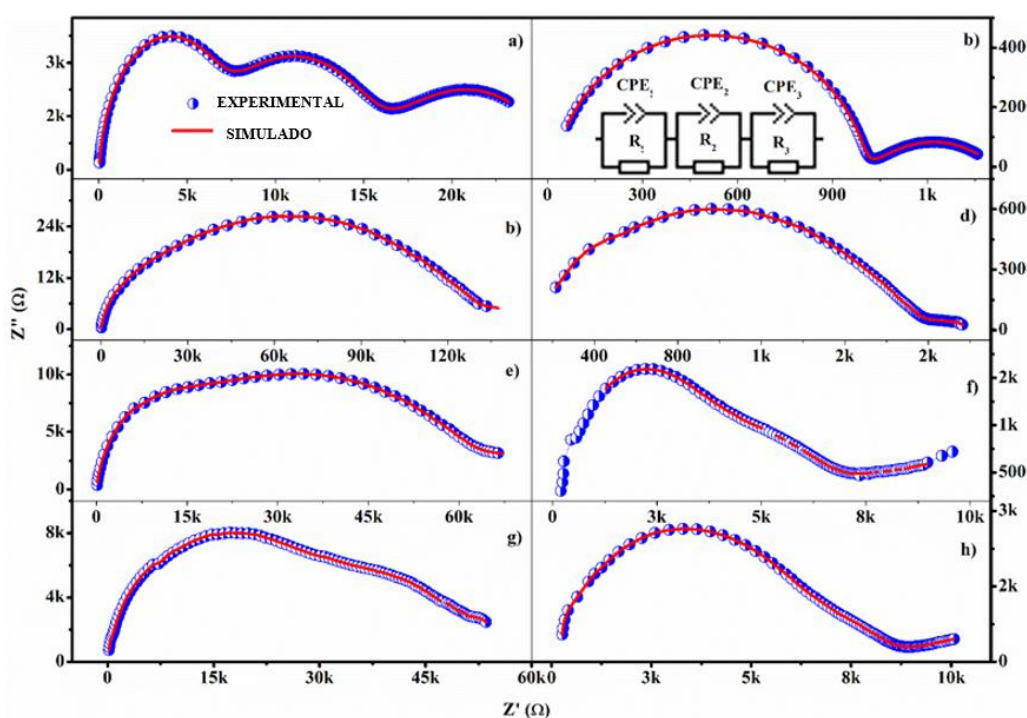
Da Figura 27 e da Tabela 12, pode-se observar que o TCC não é afetado por uma concentração de ZnO localizada entre BVO e BVZ25, em que o TCC muda de positivo para negativo com a adição de ZnO, indicando que nesta região haverá um faixa de concentração que apresentará estabilidade térmica: ou seja, não haverá variação de suas propriedades dielétricas com a variação da temperatura. Considerando que bons capacitores são aqueles cujos efeitos externos, como variação de temperatura, não afetam as propriedades dielétricas ou elétricas do capacitor, um compósito BVO-ZnO pode ser utilizado para fabricar este tipo

de componente. A matriz cerâmica em estudo (BVO) e seus respectivos compósitos com ZnO contêm grão e contorno de grão que são responsáveis por coordenar algumas propriedades elétricas do material.

Uma maneira de identificar a contribuição elétrica do grão e do contorno do grão é a partir de um diagrama de Nyquist e um circuito equivalente usando resultados experimentais. Neste estudo, os modelos de circuitos equivalentes foram projetados através de uma combinação de resistências (R) e elementos de fase constante (CPE), em que os elementos elétricos do modelo foram interligados, em série ou em combinações paralelas, para melhor ajustar os dados experimentais e compreender melhor a resposta elétrica do grão e do limite de grão.

Uma análise de impedância foi realizada para separar os diferentes relaxamentos elétricos causados pelo grão, contorno de grão e efeitos de eletrodo dos materiais cerâmicos. Na Figura 28, pode-se observar que existem três tipos de comportamentos de relaxamento em regiões de baixa e alta frequência em baixas temperaturas.

Figura 28. Adições de gráfico de Nyquist de BVO e BVZ25 com um circuito elétrico equivalente para 300°C e 460°C, respectivamente: a e b (BVO), c e d (BVZ25), e f (BVZ50), e, g e h (BVZ75)



Fonte: elaborada pelo autor

A resposta elétrica do grão, contorno do grão e efeito do eletrodo de qualquer material cerâmico pode ser observada através do CIS, onde o plano do complexo de impedância pode

ser apresentado como gráficos de Nyquist que são gerados pelo conjunto de dados experimentais.

A Figura 28 mostra os gráficos que representam as medidas de impedância feitas à temperatura ambiente para as amostras BVO e BVZ de 300°C a 460°C. Os semicírculos observados no gráfico de Nyquist podem representar um único mecanismo de relaxamento [16,49] que está correlacionado com a microestrutura da eletrocerâmica e pode ser modelado por um circuito equivalente [50-52] onde o semicírculo nas frequências mais altas está associado com o grão (R1-CPE1); o segundo arco está associado ao contorno do grão (R₂-CPE₂) e o terceiro semicírculo na faixa de baixa frequência está associado ao efeito eletrodo (R₃-CPE₃). (CHEN, PAN, YAO, CHEN, YANG, YUAN, ZHOU, 2015)

A Tabela 13 abaixo mostra os valores ajustados de R e CPE (parâmetros P e n, onde P é um fator de proporcionalidade e n é o expoente CPE que caracteriza o deslocamento de fase) dos resultados experimentais obtidos por um modelo de circuito equivalente formado por três associações de R-CPE; nestes resultados, observou-se que os valores ajustados dependem das temperaturas e da composição da amostra.

Tabela 13. Ajuste de parâmetro de circuito equivalente para BVO, BVZ25, BVZ50 e BVZ75

Amostra	Grão			Limite do grão			Efeito do eletrodo		
	R ₁ (kΩ)	P ₁	n ₁	R ₂ (kΩ)	P ₂	n ₂	R ₃ (kΩ)	P ₃	n ₃
300 °C									
BVO	914	2,4x10 ⁻⁹	0,708	352	6,8x10 ⁻⁶	0,383	602	5,0x10 ⁻⁴	0,803
BVZ25	94,2	1,6x10 ⁻⁹	0,797	27,7	4,4x10 ⁻⁸	0,574	23,1	1,2x10 ⁻⁵	0,370
BVZ50	37,5	1,3x10 ⁻⁷	0,540	14,7	8,7x10 ⁻¹⁰	0,818	18,0	8,6x10 ⁻⁶	0,387
BVZ75	29,3	2,5x10 ⁻⁶	0,370	7,76	4,3x10 ⁻¹⁰	0,870	18,7	2,4x10 ⁻⁸	0,640
460 °C									
BVZ25	0,79	1,5x10 ⁻¹⁰	0,946	0,27	9,8x10 ⁻⁵	0,218	1,17	2,2x10 ⁻⁹	0,978
BVZ50	5,62	9,1x10 ⁻⁵	0,243	3,08	2,2x10 ⁻⁷	0,597	2,67	4,0x10 ⁻¹⁰	0,867
BVZ75	10,5	4,7x10 ⁻⁴	0,232	3,63	5,3x10 ⁻⁷	0,483	5,01	7,9x10 ⁻¹¹	0,929

R=Resistência, P e N são parâmetros do circuito do elemento CPE

Fonte: elaborada pelo autor

O aumento na concentração de ZnO causa uma diminuição acentuada na resistividade, indicando um aumento na condutividade para composições a 300°C. Apesar da queda acentuada da resistência em todas as amostras com adição de ZnO em relação ao BVO, a composição do BVZ50 apresentou leve aumento em sua resistência para todas as temperaturas analisada

6 CONCLUSÕES

Neste estudo foram observadas as propriedades de microondas da matriz cerâmica BiVO₄ (BVO), com adição de óxido de zinco (ZnO) formando o compósito BVO-ZnO. O BVO apresenta alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica e altos valores negativos de τ_f . Com a adição de ZnO na matriz BVO, percebemos melhora na estabilidade térmica das propriedades dielétricas, indicando a possibilidade de uma adição onde o τ_f é zero, embora esta adição esteja diminuindo a constante dielétrica e a densidade relativa.

A análise da espectroscopia de impedância para todas as amostras também foi realizada com temperaturas variando de 300°C a 460°C, pois nesta faixa houve uma maior resposta do material podendo-se obter dados suficientes para a análise. Foi identificado que as constantes dielétricas das amostras decaem com o aumento de temperatura e de frequência para todas as curvas, caracterizando o fenômeno da relaxação dielétrica, sugerindo processos de polarização.

A perda dielétrica tem pouco efeito em todos os compósitos avaliados como DRA e todos apresentaram coeficiente de reflexão abaixo de -10dB na frequência de operação. As amostras também apresentaram ganho realizado variando de 3,35 a 5,85 dBi e largura de banda chegando a 40,82%. Estas características obtidas em medidas experimentais e simulação numérica da matriz cerâmica BVO bem como suas respectivas adições de ZnO apresentam um alto potencial para aplicações de comunicação móvel e monitoramento global.

O espectro de condutividade mostrou certa dispersão com o aumento da temperatura ao longo da faixa de frequência analisada, indicando processos termicamente ativados e tendo seus valores mais elevados em temperaturas mais altas, sendo que nas regiões de baixa frequência, a condutividade DC torna-se quase independente de frequência para todas as amostras.

O aumento da temperatura promove uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior do material e isso faz com que a impedância real diminua e tenda a convergir provavelmente devido a liberação de cargas espaciais e a diminuição da barreira de energia. Também foi possível verificar que a impedância imaginária apresenta 3 picos de relaxação deslocando-se para a direita e que estão associados ao tamanho do grão, contorno do grão e efeito de eletrodo, que podem ser identificados através do ajuste dos resultados do diagrama de Nyquist do circuito equivalente, sendo que nestes, é perceptível a contribuição do aumento de temperatura.

Também foram estudadas com sucesso as características estruturais e dielétricas da fase pura das adições de BiVO_4 e ZnO (25, 50 e 75% em peso). BVO é uma cerâmica LTCC devido a uma baixa temperatura de calcinação (500°C) e uma reação no estado sólido com baixa temperatura de sinterização (800°C). As amostras adicionadas de ZnO apresentaram processo termoativado com valor E_a em torno de $0,22 \sim 0,48$ eV. O fenômeno de relaxação dielétrica é observado na constante dielétrica e perdas dielétricas à temperatura ambiente; as amostras apresentaram constante dielétrica próxima a 500 em 100 Hz para o BVZ50 e perda dielétrica de 101. O fenômeno de relaxação dielétrica é observado na constante dielétrica e perdas dielétricas à temperatura ambiente. O comportamento do ANC em diferentes temperaturas mostrou que a adição de 25% em peso de ZnO em uma matriz BVO aumenta a temperatura na qual a densidade disponível de estados de carga aprisionados desaparece.

As medidas experimentais mostram a inversão dos valores do TCC, onde o sinal do TCC passa de positivo para negativo, indicando que o material nesta faixa de concentração possui estabilidade térmica e, portanto, é adequado para aplicações em circuitos e componentes que trabalham em RF. A caracterização do espectro de impedância foi representada por um circuito equivalente, onde os arcos de semicírculo presentes no diagrama de Nyquist foram modelados por três associações de R-CPE, o que implica sua adequação para uso em circuitos eletrônicos.

As simulações numéricas das DRA, realizadas utilizando o software HFSS, objetivando validar os resultados experimentais, mostraram-se bastante eficientes, sendo possível ajustá-las com pequenos erros, as características de perda de retorno e impedâncias. Todas as amostras irradiaram com perda de retorno abaixo de -30dB , onde o valor de referência na literatura é que sejam valores abaixo de -10dB .

Tira-se de conclusão que o BVO, adicionado com ZnO são potencialmente aplicáveis em dispositivos de RF e MW por apresentar bons valores de permissividade e perdas dielétricas, baixa temperatura de sinterização, potencialmente miniaturizável o que lhe dá destaque para uso em aplicações em dispositivos móveis, já pensando no conceito de IoT (*Internet of Things*), apresentam eficiência superior a 80%, inclusive o BVO com 92,65%, além de apresentarem excelente diretividade e ganhos de até 5dBi .

Estas boas características revelam o potencial das amostras para o uso como DRA, e as suas possíveis aplicações em dispositivos de antenas omnidirecionais de baixo ganho, em

sistemas de comunicações via satélite, telefonia móvel, internet sem fio, radar, recepção de rádio e em projetos de espaçonaves.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Faz-se necessário a continuidade do estudo para buscarmos melhorias nas propriedades estruturais e dielétricas, buscando aumentar as possibilidades de aplicações.

O estudo pode seguir as seguintes indicações para nortear futuras pesquisas:

- produzir compósitos aproveitando as boas características dielétricas de outros materiais;
- aumentar o tempo e temperatura de sinterização, para obtenção do material cerâmico mais denso;
- estudar a possibilidade do composto BVO possuir ferroeletricidade e a possível aplicação como piezoelétrico;
- aprofundar a possibilidade de uso da matriz estudada como pigmento.
- direcionar as pesquisas visando o mercado promissor do 5G e da Internet das Coisas (IoT).

8 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. S. da. **Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO₄ e suas aplicações em rádio frequência e antenas. (Tese de doutorado em Física).** 2011. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia de teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- ATAMANIK, E. **Investigations of perovskite-type niobate ceramics for H₂ sensors and dielectric applications.** 2009. Alberta, 2009.
- ATTIA, A. A.; SEYAM, M. A. M.; NEMR, S. S. AC conductivity and dielectric relaxation properties of bulk TlInSe₂ prepared from single crystal. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 9, p. 7325–7332, 10 fev. 2018.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory Analysis and Design Third Edition.** New Jersey: Wiley, 2005.
- BALANIS, C. A. **Advanced Engineering Electromagnetics.** Arizona: Wiley, 2013.
- BARIK, S. K.; MAHAPATRA, P. K.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural and electrical properties of Na_{1/2}La_{1/2}TiO₃ ceramics. **Applied Physics A**, v. 85, n. 2, p. 199–203, 11 nov. 2006.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. . **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition.** New Jersey: Wiley, 2005.
- BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics Volume IIB Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques.** 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987.
- BHATTACHARYA, A. K.; MALLICK, K. K.; HARTRIDGE, A. Phase transition in BiVO₄. **Materials Letters**, v. 30, n. 1, p. 7–13, jan. 1997.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 1 ago. 2000.
- CHANG, K. **RF and Microwave Wireless Systems.** Texas: Wiley, 2000.
- CHATTERJEE, S.; KUO, Y.; LU, J. Thermal annealing effect on electrical properties of metal nitride gate electrodes with hafnium oxide gate dielectrics in nano-metric MOS devices. **Microelectronic Engineering**, v. 85, n. 1, p. 202–209, jan. 2008.
- CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. K. V; VARADAN, V. K. V.

Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization. England: Wiley, 2004.

CHEN, Y.-C.; TSAO, S.-M.; LIN, C.-S.; WANG, S.-C.; CHIEN, Y.-H. Microwave dielectric properties of 0.95MgTiO₃–0.05CaTiO₃ for application in dielectric resonator antenna. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 347–351, mar. 2009.

CHEN, G.H.; PAN, M.; YAO, L.Q.; CHEN, M. Li; YANG, Y.; YANG, T.; YUAN, C.L.; ZHOU, C.R. Microwave dielectric properties of BiVO₄/Li_{0.5}Re_{0.5}WO₄ (Re = La, Nd) ultra-low firing ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 6511–6517. doi:10.1007/s10854-015-3246-2

CHOWDARI, B.; GOPALAKRISHNAN, R. ac conductivity analysis of glassy silver iodomolybdate system☆. **Solid State Ionics**, v. 23, n. 3, p. 225–233, abr. 1987.

COLE, K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 2, p. 98, 1942.

COURTNEY, C. C.; MOTIL, W. One-port time-domain measurement of the approximate permittivity and permeability of materials. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 47, n. 5, p. 551–555, maio 1999.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores.** PORTO ALEGRE: EdIPUCRS, 2007.

DUBE, D. C.; ZURMUHLEN, R.; BELL, A.; SETTER, N.; WERSING, W. Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 1095–1100, 21 jan. 2005.

DUTTA, A.; BHARTI, C.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation in. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 19–20, p. 3389–3393, out. 2008.

FECHINE, P. B. A.; MORETZSOHN, R. S. T.; COSTA, R. C. S.; DEROV, J.; STEWART, J. W.; DREHMAN, A. J.; JUNQUEIRA, C.; SOMBRA, A. S. B. Magneto-dielectric properties of the Y₃Fe₅O₁₂ and Gd₃Fe₅O₁₂ dielectric ferrite resonator antennas. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 50, n. 11, p. 2852–2857, nov. 2008.

GRAÇA, M. P. F. **Preparação e Caracterização Física de Vidros com LiNbO₃ e NaNbO₃.** 2006. universidade de Aveiro, 2006.

GU, F.; CHEN, G.; KANG, X.; LI, X.; ZHOU, C.; YUAN, C.; YANG, Y.; YANG, T. A new BiVO₄/Li_{0.5}Sm_{0.5}WO₄ ultra-low firing high-k microwave dielectric ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 3, p. 1295–1299, 13 fev. 2015.

HA, J.-Y.; CHOI, J.-W.; KANG, C.-Y.; YOON, S.-J.; CHOI, D. J.; KIM, H.-J. Microwave dielectric properties of Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O₃–δ ceramics with glass. **Journal of Electroceramics**, v. 17, n. 2–4, p. 399–403, dez. 2006.

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.

HOFFART, L.; HEIDER, U.; HUGGINS, R. A.; WITSCHERL, W.; JOOSS, R.; LENTZ, A.

Crystal growth and conductivity investigations on BiVO₄ single crystals. **Ionics**, v. 2, n. 1, p. 34–38, jan. 1996.

HOFFART, L.; HEIDER, U.; JORISSEN, L.; HUGGINS, R.; WITSCHER, W. Transport properties of materials with the scheelite structure. **Solid State Ionics**, v. 72, p. 195–198, set. 1994.

ITTIPIBOON, A.; CUHACI, M.; MONGIA, R. K.; BHARTIA, P.; ANTAR, Y. M. M. Aperture fed rectangular and triangular dielectric resonators for use as magnetic dipole antennas. **Electronics Letters**, v. 29, n. 23, p. 2001, 1993.

JONSCHER, A. K. The “universal” dielectric response. **Nature**, v. 267, n. 5613, p. 673–679, 23 jun. 1977.

JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. London,: Chelsea Dielectrics Press, L, 1983.

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, 1999.

KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators**. 2nd. ed. Tucker: Noble Publishing, 1998.

KAO, K. C. **DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS**. San Diego: Elsevier, 2004.

KARISHMA KUMARI, ASHUTOSH PRASAD, K. P. Dielectric, Impedance/Modulus and Conductivity Studies on [Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}]_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃, ($0.16 \leq x \leq 0.20$) Lead-Free Ceramics. **American Journal of Materials Science**, v. 6, p. 1–18, 2016.

KONO, M.; TAKAGI, H.; TATEKAWA, T.; TAMURA, H. High Q dielectric resonator material with low dielectric constant for millimeter-wave applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 10–11, p. 1909–1912, jan. 2006.

KUMAR, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 150–159, set. 2006.

LIFSHIN, E. **X-ray Characterization of Materials**. 1. ed. New York: Wiley, 1999.

LILY; KUMARI, K.; PRASAD, K.; CHOUDHARY, R. N. P. Impedance spectroscopy of (Na_{0.5}Bi_{0.5})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ lead-free ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1–2, p. 325–331, abr. 2008.

LIU, J.; DUAN, C.-G.; YIN, W.-G.; MEI, W. N.; SMITH, R. W.; HARDY, J. R. Dielectric permittivity and electric modulus in Bi₂Ti₄O₁₁. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 5, p. 2812–2819, ago. 2003.

LIU, T.; ZHOU, X.; DUPUIS, M.; LI, C. The nature of photogenerated charge separation among different crystal facets of BiVO₄ studied by density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 36, p. 23503–23510, 2015.

LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 31, n. 3, p. 406–412, 1983.

LU, T. Electrical conductivity of polycrystalline BiVO₄ samples having the scheelite structure. **Solid State Ionics**, v. 21, n. 4, p. 339–342, nov. 1986.

LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A. Photooxidation of NO_x using scheelite-type ABO₄ (A = Ca, Pb; B = W, Mo) phases as catalysts. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 6, p. 1511–1518, jun. 2017.

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

LUK, K. M.; LEUNG, K. W.; YUNG, E. K. N. Spherical cap dielectric resonator antenna using aperture coupling. **Electronics Letters**, v. 30, n. 17, p. 1366–1367, 18 ago. 1994.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. New York: Wiley, 1987.

MAHBOOB, S.; PRASAD, G.; KUMAR, G. S. Electrical conduction in (Na_{0.125}Bi_{0.125}Ba_{0.65}Ca_{0.1})(Nd_{0.065}Ti_{0.87}Nb_{0.065})O₃ ceramic. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 1, p. 35–41, fev. 2006.

MALYSHKINA, O. V.; BARABANOVA, E. V.; GAVRILOVA, N. D.; LOTONOV, A. M. Dielectric response and mechanisms of conduction in ferroelectric lead ferronyobate ceramics. **Technical Physics Letters**, v. 33, n. 9, p. 792–794, set. 2007.

MARKENDAHL, J.; LUNDBERG, S.; KORDAS, O.; MOVIN, S. On the role and potential of IoT in different industries: Analysis of actor cooperation and challenges for introduction of new technology. In: 2017 Internet of Things Business Models, Users, and Networks, **Anais...IEEE**, nov. 2017.

MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A. Resonant hemispherical dielectric antenna. **Electronics Letters**, v. 20, n. 16, p. 657, 1984.

MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A.; CONWAY, G. L. Rectangular dielectric resonator antenna. **Electronics Letters**, v. 19, n. 6, p. 218, 1983.

MONGIA, R. K.; BHARTIA, P.; ITTIPIBOON, A.; CUHACI, M. Electric-monopole antenna using a dielectric ring resonator. **Electronics Letters**, v. 29, n. 17, p. 1530, 1993.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. England: Wiley, 2003.

OLIVEIRA, R. G. M.; BEZERRA, J. W. O.; DE MORAIS, J. E. V.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO₄. **Materials Letters**, v. 205, p. 67–69, out. 2017.

OLIVEIRA, R. G. M.; FREITAS, D. B.; ROMEU, M. C.; SILVA, M. A. S.; SALES, A. J. M.; FERREIRA, A. C.; FILHO, J. M. S.; SOMBRA, A. S. B. Design and simulation of Na₂Nb₄O₁₁ dielectric resonator antenna added with Bi₂O₃ for microwave applications. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 58, n. 5, p. 1211–1217, maio 2016.

OLIVEIRA, R. G. M. DE. **Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas Na₂Nb₄O₁₁ (NN) com daitivo de Bi₂O₃ para aplicações em componentes de rádio frequência e microondas**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

- OLIVEIRA, R. G. M.; BEZERRA, J. W. O.; DE MORAIS, J. E. V.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric characterization of BiVO₄ - TiO₂ composites and applications in microwave range, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 889–895. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.018.
- PADMASREE, K.; KANCHAN, D.; KULKARNI, A. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system 20CdI₂–80[xAg₂O–y(0.7V₂O₅–0.3B₂O₃)], where $1 \leq x/y \leq 3$. *Solid State Ionics*, v. 177, n. 5–6, p. 475–482, fev. 2006.
- PANDA, N.; PARIDA, B. N.; PADHEE, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, dielectric and electrical properties of the Ba₂BiNbO₆ double perovskite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 6, p. 3797–3804, 6 jun. 2015.
- PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. *Cerâmica*, v. 48, n. 306, p. 61–69, jun. 2002.
- PATTERSON, J. D.; BAILEY, B. C. **Solid-State Physics - Introduction to the Theory**. 1. ed. New York: Springer, 2005.
- PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Boston, MA: Artech House, 2007.
- PIRES JÚNIOR, G. F. D. M. **Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do composto cerâmico (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂)_x(CaTiO₃)_{1-x} e sua aplicação em dispositivos de radiofrequência e micro-ondas**. 2014. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia de telecomunicações) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- POOKMANEE, P.; KOJINOK, S.; PHANICHPHANT, S. Bismuth vanadate (BiVO₄) powder prepared by the sol-gel method. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 22, n. 2, p. 49–53, 2012.
- POOLE, C.; DARWAZEH, I. **Microwave Active Circuit Analysis and Design**. London: Elsevier, 2015.
- POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. India: Wiley India, 2012.
- PRASANTA, D.; DEBASIS, D.; KAUSIKISANKAR, P.; PANCHANAN, P. Studies of structural and electrical properties of Ca_{1-x}Bi_{2+y}Nb₂O₉ [$0.0 \leq x \leq 0.4$; $0.000 \leq y \leq 0.266$] ferroelectric ceramics prepared by organic precursor decomposition method. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 12, p. 1936–1946, dez. 2008.
- RAHMOUNI, H.; NOUIRI, M.; JEMAI, R.; KALLEL, N.; RZIGUA, F.; SELMI, A.; KHIROUNI, K.; ALAYA, S. Electrical conductivity and complex impedance analysis of 20% Ti-doped La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, n. 1, p. 23–28, set. 2007.
- RAJALINGAM, V. **Synthesis and Characterization of BiVO₄ nanostructured materials : application to photocataly**. 2015. INSTITUT DES MOLECULES ET MATERIAUX DU MANS, 2015.
- RAPPAPORT, T. S. **Wireless communications : principles and practice**. United Kingdom: Prentice Hall, 2002. v. 2
- RAPPAPORT, T. S.; SUN, S.; MAYZUS, R.; ZHAO, H.; AZAR, Y.; WANG, K.; WONG,

G. N.; SCHULZ, J. K.; SAMIMI, M.; GUTIERREZ, F. Millimeter wave mobile communications for 5G cellular: It will work! **IEEE Access**, v. 1, p. 335–349, 2013.

REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 2063–2072, 28 abr. 2006.

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.

ROY, A. K.; SINGH, A.; KUMARI, K.; AMAR NATH, K.; PRASAD, A.; PRASAD, K. Electrical Properties and AC Conductivity of (Bi 0.5 Na 0.5) 0.94 Ba 0.06 TiO 3 Ceramic. **ISRN Ceramics**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

ROY, A.; PRASAD, K.; PRASAD, A. Piezoelectric, impedance, electric modulus and AC conductivity studies on (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Ba_{0.05}TiO₃ ceramic. **Processing and Application of Ceramics**, v. 7, n. 2, p. 81–91, 2013.

ROCHA, H.H.B; FREIRE, R.C.S; COSTA, R.S.T.M; SOHN, G.O; JUNQUEIRA, G. CORDARO, T. SOMBRA, A.S.B. Dielectric resonator antenna: Operation of the magnetodielectric composites Cr_{0.75}Fe_{1.25}O₃ (CRFO)/Fe_{0.5}Cu_{0.75}Ti_{0.75}O₃ (FCTO), *Microw. Opt. Technol. Lett.* 49 (2007) 409–413. doi:10.1002/mop.22160

SALES, A. J. M. **Efeitos dos aditivos de cobre(Cu) e zinco(Zn), nas propriedades dielétricas da matriz de BiNbO₄ (BNO), para aplicações em rádio-frequência(RF) e microondas(MW)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de telecomunicações) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SALES, A. J. M. **Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do composto (BiNbO₄)_x-(CaTiO₃)_{1-x} para aplicações em comunicações**. 2016. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Telecomunicações) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SANTOS, M. R. P. **Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compostos cerâmicos [(Cr 3/8 Fe 5/8) 2 O 3 -CRFO] x - [CaTiO 3 -CTO] 1-x E [BiFeO 3 -BFO] x - [CaTiO 3 -CTO] 1-x**. 2009. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia de telecomunicações) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,, 2009.

SARKAR, S.; CHATTOPADHYAY, K. K. Size-dependent optical and dielectric properties of BiVO₄ nanocrystals. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 44, n. 7–8, p. 1742–1746, abr. 2012.

SCHANTZ, H. **The Art and Science of Ultrawideband Antennas**, 2nd ed. Atlanta: Artech House, 2005.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918, n. 1916, p. 98–100, 1918.

SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 2, p. 57–90, 29 mar. 2008.

SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Measurement of Microwave Dielectric Properties and Factors Affecting Them. In: **Microwave Materials and**

Applications 2V Set. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. p. 1–51.

SEBASTIAN, M.; UBIC, T. R.; JANTUNEN, H. **Microwave Materials and Applications.** UK: Wiley, 2017.

SHUKLA, A.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Thermal, structural and complex impedance analysis of Mn⁴⁺ modified BaTiO₃ electroceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 11, p. 1401–1407, nov. 2009.

SILVA, E. da. **High Frequency and Microwave Engineering.** 1st ed. London. Elsevier, 2001.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 74106, 2012.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric and microwave properties of common sintering aids for the manufacture of thermally stable ceramics, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.021.

SINGH, P.; AGARWAL, A.; SANGHI, S.; SINGH, N.; KHASA, S. Study of (Bi₂O₃)(Ba_xMo_{1-x}O₃) polycrystalline ceramic as relaxor ferroelectric. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 24, p. 4752–4759, dez. 2012.

SLEIGHT, A. W.; LINN, W. J. OLEFIN OXIDATION OVER OXIDE CATALYSTS WITH THE SCHEELITE STRUCTURE. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 272, n. 1 Catalytic Che, p. 22–44, abr. 1976.

STOYNOV, Z.; VLADIKOVA, D. Differential Impedance Analysis. In: Sofia. **Anais...** Sofia: Acad. G. Bonchev Str., 2005.

SUMI, S.; RAO, P. P.; DEEPA, M.; KOSHY, P. Electrical conductivity and impedance spectroscopy studies of cerium based aeschynite type semiconducting oxides: CeTiMO₆ (M=Nb or Ta). **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 6, p. 63718, 15 set. 2010.

SURAL, M. Electric conductivity and relaxation in ZnF₂–AlF₃–PbF₂–LiF glasses. **Solid State Ionics**, v. 130, n. 3–4, p. 259–266, 2 maio 2000.

SVOBODA, J. A.; DORF, R. C. **Introduction to Electric Circuits.** 9th ed. Danvers,: Wiley, 2014.

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água.** 2008. Universidade Estadual Paulista, 2008.

TILLEY, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures.** Chichester: Wiley, 2006.

VALANT, M.; SUVOROV, D. Chemical Compatibility between Silver Electrodes and Low-Firing Binary-Oxide Compounds: Conceptual Study. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 11, p. 2721–2729, 20 dez. 2004.

VORRES, K. S. Correlating ABO₄ compound structures. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 11, p. 566, nov. 1962.

WANG, D. H.; GOH, W. C.; NING, M.; ONG, C. K. Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature.

Applied Physics Letters, v. 88, n. 21, p. 212907, 22 maio 2006.

WEE, S.H.; KIM, D.W.; YOO, S.I. Microwave Dielectric Properties of Low-Fired ZnNb₂O₆ Ceramics with BiVO₄ Addition, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 871–874.
doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00871.x

WEBB, A. G. Dielectric materials in magnetic resonance. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 38A, n. 4, p. 148–184, jul. 2011.

WERSING, W. Microwave ceramics for resonators and filters. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 5, p. 715–731, out. 1996.

WILLIAM D. CALLISTER, J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

WONG, Y. J.; HASSAN, J.; HASHIM, M. Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO₃ ceramic prepared by solid state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 138–144, set. 2013.

YAMAMOTO, Y.; YAMADA, M.; NEGISHI, T. Development of High-Resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy with Multifunctions for Chargeless Observation of Nonconducting Surface. **Scanning**, v. 19, p. 505–511, 1997.

YOUNG, R. **The Rietveld Method**. Oxford: Oxford University Press, 1993.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS -9411 – an upgrade of the DBWS *. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, n. 3, p. 366–367, 1 jun. 1995.

YU, J.; KUDO, A. Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO₄. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 16, p. 2163–2169, 20 out. 2006.

YUAN, X.-Z.; SONG, C.; HAIJIANG, W.; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications**. London: Springer, 2010.

ZHANG, Y.; TONG, T.; KINSMAN, W.; JIANG, P.; YIN, G.; LI, S. Dielectric and impedance analysis of La doped-TbMnO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 358–361, fev. 2013.

ZHAO, Z.; LUO, W.; LI, Z.; ZOU, Z. Density functional theory study of doping effects in monoclinic clinobisvanite BiVO₄. **Physics Letters A**, v. 374, n. 48, p. 4919–4927, nov. 2010.

ZHOU, D.; PANG, L.-X.; GUO, J.; QI, Z.-M.; SHAO, T.; WANG, Q.-P.; XIE, H.-D.; YAO, X.; RANDALL, C. A. Influence of Ce Substitution for Bi in BiVO₄ and the Impact on the Phase Evolution and Microwave Dielectric Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 1048–1055, 21 jan. 2014.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICO INTERNACIONAL

Journal of Materials Science: Materials in Electronics
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03858-x>



High thermal stability of RF dielectric properties of BiVO₄ matrix with added ZnO

R. G. M. Oliveira² · D. C. Souza³ · J. E. V. de Moraes^{1,2} · G. S. Batista² · M. A. S. Silva² · D. X. Gouveia³ · S. Trukhanov^{4,5,6} · A. Trukhanov^{4,5,6} · L. Panina^{4,7} · C. Singh⁸ · D. Zhou⁹ · A. S. B. Sombra^{1,2}

Received: 26 March 2020 / Accepted: 22 June 2020
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

In this work, a complex impedance spectroscopy study of bismuth vanadate (BiVO₄) ceramics with different additions of ZnO (25, 50, and 75 wt %) was performed. BiVO₄ (BVO) was synthesized by the reaction method in solid-state and calcined at 500 °C and BVO–ZnO composites were moulded in sintered ceramic pellets at 700 °C. X-ray diffraction (XRD) was used to analyse the crystal structure of BVO and the BVO–ZnO composites; none spurious phase was observed during the synthesis. Analysis by complex impedance spectroscopy (CIS) showed that increasing the concentration of ZnO reveals increased activation energy due to thermo-activated charge transfer for the sample with 25 wt % ZnO. At room temperature, the increase in the ZnO concentration in the BVO matrix maintained a high value for the dielectric constant (ϵ), in the order of 10^4 at a frequency of 1 Hz. Average normalized change (ANC) was used to identify the temperature at which the available density of trapped charge states vanishes in each sample. The temperature coefficient of capacitance was positive for BVO and negative for composites. The adjustment through the equivalent circuit presented excellent electrical response for the composites, and identified an association with three resistors, each in parallel a constant phase element, showing the influence of grain and grain boundary on the process of thermo-active conduction.

✉ A. S. B. Sombra
 asbsombra@gmail.com

R. G. M. Oliveira
 ronaldomaia@fisica.ufc.br

D. C. Souza
 dcsouza1993@gmail.com

¹ Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

² Telecommunication and Materials Science and Engineering Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Pici Campus, P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-360, Brazil

PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE

Compósito formado por BiVO_4 (BVO) e óxido de zinco (ZnO) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero para operar na faixa de micro-ondas

21/12/2018 870180166783
15:59

29409161812123824

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**Número do Processo:** BR 10 2018 076940 5**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

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Compósito formado por BiVO 4 (BVO) e óxido de zinco (ZnO) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ($t f$) próximo de zero para operar na faixa de micro-ondas

Resumo: Nesta patente um compósito de uma scheelite monoclinica BiVO 4 (BVO) com o óxido de zinco (ZnO) nas proporções de 25%, 50%, 75%, 95% e 98% foi fabricado e estudado na região de micro-ondas. O coeficiente de temperatura da frequência ressonante ($t f$) apresentaram valores bastante relevantes, principalmente para o compósito de 98%, onde obtive $t f$ muito próximo de zero (4,40 ppm/°C). Estes compósitos apresentaram variação da permissividade, entre 15 e 6, causada pelas características do compósito e perdas dielétricas estáveis na ordem de 10^{-2} , vale considerar que com o aumento das porcentagens do óxido de zinco, a perda dielétrica manteve a ordem de grandeza em todas as amostras. Este conjunto de propriedades, de comportamento estável em relação a variação de temperatura é comprovado e mostrado pelo coeficiente de temperatura da frequência ressonante e estas propriedades do compósito 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 utilizados em microeletrônica.

Figura a publicar: 3