



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS FORTALEZA*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES - PPGET

THIAGO HENRIQUE DE VASCONCELOS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA MATRIZ DE NIOBATO
DE ZINCO (ZnNb_2O_6) COM ADIÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2) E SEU USO
COMO ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA**

FORTALEZA - CE

2022

THIAGO HENRIQUE DE VASCONCELOS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA MATRIZ DE NIOBATO
DE ZINCO (ZnNb_2O_6) COM ADIÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2) E SEU USO
COMO ANTENA RESSOADORA DIELETRICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus Fortaleza*, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações. Área de concentração: Micro-ondas e Óptica Integrada.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia.

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA - CE

2022

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)

V331i Vasconcelos, Thiago Henrique de.
INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA MATRIZ DE NIOBATO DE ZINCO(ZnNb_2O_6) COM ADIÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2) E SEU USO COMO ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA / Thiago Henrique de Vasconcelos. - 2022.
113 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Engenharia de Telecomunicações, Campus Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia.

Coorientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. ZnNb_2O_6 . 2. Propriedades dielétricas. 3. Micro-ondas. 4. Ressonadores dielétricos. I. Título.

CDD 621.382

THIAGO HENRIQUE DE VASCONCELOS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA MATRIZ DE NIOBATO
DE ZINCO (ZnNb_2O_6) COM ADIÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2) E SEU USO
COMO ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus Fortaleza*, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações. Área de concentração: Micro-ondas e Óptica Integrada.

Aprovado (a) em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – *Campus Fortaleza*

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra (Coorientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Paulo Costa do Nascimento PPGET – (IFCE)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus Fortaleza*

Prof. Dr. Kleber Zuza Nóbrega

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, ao meu esforço e dedicação, aos meus pais, e minha companheira Ingrid Rodrigues.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que iluminou todo o meu caminho durante esta caminhada. Aos meus pais, por sempre estarem ao meu lado, me propiciando as melhores condições de bem-estar que podiam. A minha noiva Ingrid Rodrigues, que esteve ao meu lado sempre, independente das dificuldades.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia, que me acompanhou durante toda a trajetória de mestrado, sendo além de um excepcional orientador, um parceiro, um amigo, sempre mantendo contato, sempre preocupado e atencioso, contribuindo com aprendizado e atenção, obrigado por ter me ajudando em todos os momentos durante a pesquisa e ao meu Coorientador Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra pela excelente orientação e por ceder o espaço e os equipamentos do laboratório (LOCEM) para realização das medições apresentadas nesta pesquisa.

Meus sinceros agradecimentos a todos os meus colegas do laboratório, em especial ao Me. Helenilson de Oliveira Barros, Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva e Me. Raphael Victor Barros Campos, que fizeram parte deste ciclo da minha vida acadêmica, pelas dicas sugestões, explicações e reflexões.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio ao curso de pós-graduação em Engenharia de Telecomunicações e apoio financeiro pela manutenção das bolsas de incentivo a pesquisas.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcutá).

RESUMO

Este trabalho apresenta os estudos das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica ZnNb_2O_6 (ZNO) e também análise da influência da adição do dióxido de titânio (TiO_2) nas proporções de 5, 10 e 15% na matriz cerâmica ZNO. O trabalho visa o estudo das características dielétricas do material e analisar os resultados obtidos com a dopagem dos materiais para possível aplicação como ressoadores dielétricos, obtendo altos valores de permissividade, baixas perdas dielétricas, boa estabilidade térmica, com boa largura de banda, perda de retorno, ganho e eficiência. A preparação das amostras niobato de zinco (ZNO) é realizada pelo método tradicional de reação de estado sólido. O pó calcinado é dividido, onde grande parte desse material é modelado em formato cilíndrico e sinterizados, e a outra parte deste pó calcinado é analisado para caracterização estrutural por difração de raios-X e refinado pelo método de Rietveld. As amostras foram sinterizadas na temperatura de 1150 °C. As densidades experimentais das peças cerâmicas são obtidas pelo ensaio de picnometria. Das amostras produzidas, a permissividade complexa, tangente de perdas, perda de retorno das fases pura e dopadas são estudadas nas regiões de radiofrequência (RF) e micro-ondas (MO). As medições foram realizadas através da Espectroscopia de Impedância (EI) na faixa de radiofrequência obtidas através de um analisador de impedância, pelo método Hakki-Coleman e do monopolo na faixa de frequência de micro-ondas. Essa caracterização dielétrica foi realizada com variação da temperatura visando uma possível utilização em dispositivos em RF e MO. Os resultados obtidos indicam que adição do TiO_2 ao ZNO provoca um aumento dos valores da constante dielétrica de 23 (ZNO puro) para acima de 24. A adição também provoca uma redução das perdas dielétricas em micro-ondas da ordem de 10^{-4} para 10^{-5} e provoca alterações nos valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) variando entre -89 ppm/°C para -62 ppm/°C. Os resultados experimentais da aplicação das amostras como ressoadores dielétricos utilizando o parâmetro S_{11} , a largura de banda e impedância de entrada são apresentados e comparados com simulações numéricas, demonstrando uma boa concordância com os dados obtidos, indicando este material como promissor para dispositivos que atuam na faixa de micro-ondas.

Palavras-chave: ZnNb_2O_6 . Propriedades dielétricas. Micro-ondas. Ressoadores dielétricos.

ABSTRACT

This work presents the studies of the structural and dielectric properties of ZnNb_2O_6 (ZNO) ceramic matrix and also analyze the influence of the addition of titanium oxide (TiO_2) in the proportions of 5, 10 and 15% in the ZNO ceramic matrix. The work aims to study the dielectric characteristics of the material and analyze the results obtained with the doping of the materials for possible application with dielectric resonators, aiming to obtain high permittivity values, low dielectric losses, good thermal stability, with good bandwidth, return loss, gain and efficiency. The preparation of zinc niobate (ZNO) samples is carried out by the traditional solid-state reaction method. The calcined powder is divided, where a large part of this material is modeled in cylindrical form and sintered, and the other part of this calcined powder is analyzed for structural characterization by X-ray diffraction and refined by the Rietveld method. The samples were sintered at a temperature of 1150 °C. The experimental densities of the ceramic pieces are obtained by pycnometry test. Of the produced samples, the complex permittivity, loss tangent, return loss of the pure and doped phases are studied in the radio frequency (RF) and microwave (MO) regions. Measurements were performed using Impedance Spectroscopy (IS) in the radiofrequency range obtained using an impedance analyzer, the Hakki-Coleman method, and monopole in the microwave frequency range. This dielectric characterization was performed with temperature variation aiming a possible use in RF and MO devices. The results obtained indicate that the addition of TiO_2 to ZNO causes an increase in the values of the dielectric constant from 23 (pure ZNO) to above 24. The addition also causes a reduction in dielectric losses to the order of 10^{-4} to 10^{-5} and causes changes in the values of the resonance frequency temperature coefficient (τ_f) ranging from -89 ppm/°C to -62 ppm/°C. The experimental results of the application of the samples as dielectric resonators using the S11 parameter, bandwidth and input impedance are presented and compared with numerical simulations, showing good agreement with the obtained data, indicating this material as promising for devices acting in the microwave range.

Keywords: ZnNb_2O_6 ; Dielectric properties; Microwave; Dielectric resonators.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componente fasoriais da corrente.	31
Figura 2 – Ondas eletromagnéticas.	32
Figura 3 – Frentes de fase das ondas eletromagnéticas.	33
Figura 4 – Reflexão do campo.	34
Figura 5 – Carta de Smith.	36
Figura 6 – Parte real e imaginária da permissividade em função da frequência, modelo Debye.	40
Figura 7 – Diagrama de Argand - Modelo Debye.	40
Figura 8 – Diagrama de Argand - Modelo Cole Cole.	42
Figura 9 – Diagrama de Argand - Modelo Cole Davidson.	43
Figura 10 – Diagrama de Argand – Modelo Havriliak-Negami.	44
Figura 11 – Circuito RLC.	45
Figura 12 – Circuito RC paralelo.	46
Figura 13 – Diagrama de impedância complexa com três semicírculos.	46
Figura 14 – Guia de transmissão da onda para o espaço livre.	48
Figura 15 – Formas geométricas para as DRA.	51
Figura 16 – Diagrama de uma antena ressoadora cilíndrica sobre o plano de Terra.	51
Figura 17 – Esquema de alimentação para uma antena ressoadora cilíndrica.	53
Figura 18 – Fluxograma do Capítulo 3.	54
Figura 19 – Moinho do tipo planetário da marca Fritsch.	55
Figura 20 – Movimento do recipiente durante a moagem mecânica.	56
Figura 21 – Forno Resistivo da marca JUNG.	57
Figura 22 – Representação esquemática de um molde utilizada para prensagem uniaxial.	58
Figura 23 – Geometria da lei de Bragg para a difração de raios-X.	60
Figura 24 – Picnômetro com uma amostra.	62
Figura 25 – Difratoograma da amostra padrão e do pó ZNO calcinado.	69
Figura 26 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para o pó do ZNO.	70
Figura 27 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para todas as amostras.	72
Figura 28 – Picos de difração sobrepostos.	72
Figura 29 – ϵ_r' vs. frequência em temperatura ambiente para todas as amostras.	75
Figura 30 – Tangente de perda vs. frequência em temperatura ambiente para todas as amostras.	75

Figura 31 – Variação da permissividade dielétrica real (ϵ_r') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.	77
Figura 32 – Variação da tangente de perdas com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.....	79
Figura 33 – Variação da condutividade (σ) com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.....	80
Figura 34 – Variação da parte real da impedância (Z') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.	82
Figura 35 – Variação da parte imaginária da impedância (Z'') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.	84
Figura 36 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO.....	86
Figura 37 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO5.....	87
Figura 38 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO10.....	87
Figura 39 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO15.....	88
Figura 40 – Representação de um circuito equivalente onde os dois semicírculos são representados por duas combinações em paralelo, de resistência R e capacitância C.	88
Figura 41 – Variação da parte real do módulo dielétrico (M') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.	90
Figura 42 – Variação da parte imaginária do módulo dielétrico (M'') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.....	93
Figura 43 – Gráfico TCC(ppm/°C) em função da massa % de TiO_2 para as frequências; a) 100Hz; b) 1kHz; c) 100kHz; d) 1MHz.....	94
Figura 44 – τ_f das amostras com a variação da % em massa molar de TiO_2 , sinterizadas a 1150 °C.....	96
Figura 45 – Parâmetro S_{11} experimental de todas as amostras.....	99
Figura 46 – Perda de retorno para as amostras; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.....	100
Figura 47 – Gráfico da parte real da impedância em função das frequências para as amostras; ZNO, ZNO5, ZNO10 e ZNO15.....	101

Figura 48 – Gráfico da parte imaginária da impedância em função das frequências para as amostras; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.....	102
Figura 49 – Carta de Smith das amostras; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.....	103
Figura 50 – Diagrama de radiação do ganho; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de resultados de micro-ondas do composto niobato de zinco em comparação com resultados publicados anteriormente.	23
Tabela 2 – Padrões de rede do refinamento de Rietveld para todas as amostras.	70
Tabela 3 – Parâmetros do refinamento das amostras.	71
Tabela 4 – Densidade experimental, teórica e densificação (%) de todas as amostras.	73
Tabela 5 – Parte real da permissividade (ϵ_r') e tangente de perdas dielétrica ($\tan \delta$) variando com a frequência.....	76
Tabela 6 – Valores de ϵ_r' e $\tan \delta$ em função da frequência e da temperatura.	78
Tabela 7 – Condutividade (σ) em função da temperatura e frequência de todas as amostras..	81
Tabela 8 – Valores de Z' (Ω) em função da frequência e temperatura.	83
Tabela 9 – Valores de Z'' (Ω) em função da frequência e temperatura.	85
Tabela 10 – Valores de M' e M'' em função da frequência e temperatura.	92
Tabela 11 – Valores de TCC(ppm/°C) para todas as amostras.	94
Tabela 12 – Propriedades dielétricas obtidas pelo método Hakki-Coleman (TE_{011}) para todas as amostras.	95
Tabela 13 – Resultados de micro-ondas do composto Niobato de zinco da presente pesquisa com resultados publicados anteriormente.....	97
Tabela 14 – Parâmetros utilizados na simulação das amostras.	98
Tabela 15 – Características das curvas de perdas de retorno (S_{11}) em dB e frequência de ressonância.....	99
Tabela 16 – Valores experimentais e simulados do BW(-10dB) , da resistência e reatância das antenas.	100
Tabela 17 – Diretividade, Ganho, Potência de entrada, Potência radiada e eficiência de radiação.	103

LISTA DE SIGLAS

ZNO	Niobato de Zinco
ZNO5	Niobato de Zinco (95%) + Dióxido de titânio TiO ₂ (5%)
ZNO10	Niobato de Zinco (90%) + Dióxido de titânio TiO ₂ (10%)
ZNO15	Niobato de Zinco (85%) + Dióxido de titânio TiO ₂ (15%)
RF	Radiofrequência
MO	Micro-Ondas
LOCEM	Laboratório de telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais
TEM	Modos eletromagnéticos transversais
TE	Modos transversais elétricos
TM	Modos transversais magnéticos
HEM	Modos híbridos
SWR	<i>Standing wave ratio</i>
RD	Ressoadores dielétricos
DRX	Difração de raios-X
R_{wp}	<i>Weighted residual error</i>
AC	Corrente alternada
DC/CC	Corrente contínua
EI	Espectroscopia de Impedância
BW	Largura de banda (<i>Bandwidth</i>)
ARD	Antena ressoadora dielétrica
PVA	Álcool Polivinílico
HFSS	<i>High Frequency Structure Simulator</i>
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
TCC	Coeficiente de variação da capacitância com a temperatura

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Vetor campo elétrico
H	Vetor campo magnético
B	Vetor densidade do fluxo magnético ou indução magnética
D	Vetor densidade do fluxo elétrico ou deslocamento elétrico
t	Tempo
ρ	Densidade de carga elétrica
ϵ_0	Constante dielétrica absoluta no vácuo
ω	Frequência angular
f	Frequência
μ_0	Permeabilidade absoluta no vácuo
P_e	Vetor de polarização elétrico
ϵ_r	Permissividade relativa
μ_m	Permeabilidade magnética
ϵ	Permissividade do material
μ	Permeabilidade do material
σ	Condutividade do material
k	Constante de propagação
γ	Constante de propagação complexa
α	Constante de atenuação
β	Constante de fase
Z_0	Impedância característica da onda
η	Impedância intrínseca
Z_p	Impedância da onda para meios físicos

k_c	Número de onda de corte
f_c	Frequência de corte
k_r	Número de onda de ressonância
f_r	Frequência de ressonância
δ_p	Profundidade de penetração
L	Indutância
R	Resistência
C	Capacitância
G	Condutância por unidade de comprimento
i	Corrente elétrica
V	Diferença de potencial
Z_L	Impedância da linha
Γ_r	Coeficiente de reflexão
P_r	Perda de retorno
λ	Comprimento de onda
n	Número da ordem de difração
χ^2	<i>Quality factor goodness of fit</i>
V_s	Volume da amostra seca
V_a'	Volume de água deslocada
ρ_s	Densidade do sólido
ρ_a'	Densidade da água
m_a'	Massa da água
m_u	Massa úmida
m_{apa}	Massa aparente da amostra
m_s	Massa do sólido seco
C	Capacitância

ϵ_r'	Parte real da permissividade relativa
ϵ_r''	Parte imaginária da permissividade relativa
ρ_L	Resistividade do dielétrico
R_L	Resistência do material
Q_0	Carga inicial do capacitor
$Q(t)$	Quantidade de carga ao longo do tempo
I_C	Componente da corrente capacitiva
I_R	Componente da corrente relacionada com as perdas
$\tan \delta$	Tangente de perdas
Z	Impedância
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
C'	Parte real da capacitância
C''	Parte imaginária da capacitância
M	Módulo elétrico
M'	Parte real do módulo elétrico
M''	Parte imaginária do módulo elétrico
Y	Admitância
Y'	Parte real da admitância
Y''	Parte imaginária da admitância
τ	Tempo de relaxação
ϵ_∞	Constante dielétrica em altas frequências
ϵ_s	Constante dielétrica em baixas frequências
E_a	Energia de ativação
K	Constante de Boltzmann

T	Temperatura
U	Intensidade de radiação
W_{rad}	Densidade de potência associada a parte real do campo
D	Diretividade
G	Ganho
U_0	Intensidade de irradiação de uma fonte isotrópica
P_{rad}	Potência total de radiação
e_t	Eficiência total
e_r	Eficiência de reflexão
e_c	Eficiência condutiva
e_d	Eficiência dielétrica
Q	Fator de qualidade
J_n	Função de Bessel
τ_f	Coefficiente de temperatura na frequência ressoante
d	Densidade
C_g	Capacitância associada ao grão
R_g	Resistência associada ao grão
Z_g	Impedância associada ao grão
C_{gb}	Capacitância associada ao contorno de grão
R_{gb}	Resistência associada ao contorno de grão
Z_{gb}	Impedância associada ao contorno de grão
X	Reatância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	Niobato de Zinco	22
1.2	Justificativa	24
1.3	Objetivo geral	24
1.3.1	Objetivos específicos	24
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	27
2.1	Materiais cerâmicos	27
2.1.1	Processos cerâmicos.....	28
2.2	Propriedades eletromagnéticas dos materiais	28
2.2.1	Materiais dielétricos	29
2.2.2	Meios dielétricos em campos alternados	30
2.2.3	Ondas eletromagnéticas	31
2.2.3.1	Modos eletromagnéticos transversais (TEM)	32
2.2.4	Guias de onda e linha de transmissão	33
2.3	Espectrometria de impedância	36
2.3.1	Medidas de espectroscopia de impedância	37
2.3.2	Relaxação dielétrica	38
2.3.3	Modelo de Debye	39
2.3.4	Modelo Cole Cole	41
2.3.5	Modelo Cole Davidson	42
2.3.6	Modelo Havriliak-Negami	43
2.4	Circuitos equivalentes.....	44
2.5	Antenas	47
2.5.1	Antena ressoadora dielétrica	49
2.5.1.1	Antena ressoadora dielétrica cilíndrica	51
3	MÉTODOS.....	54
3.1	Preparação das amostras cerâmicas	54

3.2	Caracterização da amostra	58
3.3	Método de Arquimedes.....	62
3.4	Espectroscopia de impedância	63
3.4.1	Caracterização dielétrica - análise em Radiofrequência (RF).....	63
3.4.2	Caracterização dielétrica - análise dielétrica em Micro-ondas (MO)	64
3.4.3	Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f).....	66
3.5	Análise de antena ressoadora dielétrica	66
3.6	Simulação numérica – HFSS	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1	Caracterização estrutura das amostras	69
4.1.1	Difração de Raio-X e Refinamento Rietveld	69
4.1.2	Picnometria	73
4.2	Análise dielétrica em Radiofrequência (RF)	73
4.2.1	Análise dielétrica Radiofrequência (RF) em temperatura ambiente	74
4.2.2	Análise dielétrica Radiofrequência (RF) com variação da temperatura ...	76
4.3	Análise em Micro-ondas	95
4.3.1	Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f).....	95
4.3.2	Simulação das amostras	97
5	CONCLUSÃO.....	105
	REFERÊNCIAS	107
	APÊNDICE	112

1 INTRODUÇÃO

Os avanços da física de estado sólido, notadamente a partir dos anos 50, baseados na mecânica quântica, proporcionaram, nas décadas seguintes, um enorme impacto econômico científico e tecnológico, em escala mundial, este impacto acarretou no crescimento da tecnologia nos últimos anos na indústria da telecomunicação proporcionando novas possibilidades de tecnologias e dispositivos surgiram tentando atender essa demanda (BAFROOEI *et al.*, 2020; SEBASTIAN, 2008).

As pesquisas realizadas pelo ramo da telecomunicação visam o desenvolvimento de materiais que possuam características de aplicação específicas, como alto desempenho, estabilidade térmica e que seja capaz de proporcionar a miniaturização dos dispositivos eletrônicos, pois o tamanho e o peso contribuíram para reduzir os custos de transporte e a quantidade de materiais.

O estudo de materiais cerâmicos vem crescendo nos últimos anos em virtudes de propriedades aplicáveis como dispositivo eletrônico no setor de telecomunicações, o processo de miniaturização tem sido acompanhado por um enorme aumento nas frequências de operação e por bandas de frequência mais altas, isso representa um desafio para a engenharia de materiais cujas soluções vêm em grande parte da física e química do estado sólido, como o estudo das propriedades dielétricas da cerâmica. As cerâmicas com aplicações na engenharia apresentam características interessantes como baixo consumo de energia, alto desempenho, altos valores de permissividade dielétrica, baixa perda dielétrica e uma boa estabilidade térmica, além do seu baixo custo de produção e grandes possibilidades de miniaturização (DASTGERDI; ASADIAN; EBADZADEH, 2014; HSU *et al.*, 2003; KIM; KIM; HONG, 2000). Por conta disso, esse material é utilizado na área da comunicação e informática como condutores, capacitores, isolantes de alta tensão, ressoadores dielétricos, transdutores piezoelétricos, etc. (MOULSON; HERBERT, 2003).

Desde o trabalho de S.LONG (1983) (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983; MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983), o uso da cerâmica como ressoador es dielétricos tem sido proposto, onde esse material atende algumas exigências de operação, garantindo ao sistema em que ele é aplicado, a operação frequências adequadamente definidas. Um exemplo são dispositivos eletrônicos que atuam na banda C (4GHz até 8GHz) para realizar funções especiais, como comunicação de rede local, interação de informações de satélite e detecção de informações de radar (LONG *et al.*, 2017). Além disso, as cerâmicas são utilizadas para outras aplicações, como componentes em circuitos planares, como antenas microstrip, capacitores RF,

dentre outras, tornaram a presença da cerâmica dielétrica relevante neste cenário (POZAR, 2012).

A utilização das cerâmicas como antenas ressoadoras dielétricas (ARD) é feito por conta da capacidade desses dispositivos fornecerem uma radiação eficiente na direção normal ao seu plano de terra mantendo características desejáveis (LUK; LEUNG, 2003).

Os materiais cerâmicos possuem aplicações em dispositivos para micro-ondas e radiofrequência (RF) (DASTGERDI; ASADIAN; EBADZADEH, 2014). As propriedades específicas para os materiais cerâmicos como ressoadores na faixa de micro-ondas podem ser obtidas com adição de fases nesse material, visando obter características para aplicação prática (SEBASTIAN, 2008). Para obter o controle dos parâmetros adequados, os compósitos formados por uma matriz cerâmica com a adição de outro material com ambas as propriedades dielétricas, representam uma técnica satisfatória para a obtenção de ressoadores de estado sólido bem como de antenas ressoadoras dielétricas (ARD) (LUK; LEUNG, 2003; PETOSA, 2007).

Os parâmetros desejados podem ser alcançados ajustando a quantidade relativa de um dos componentes. Desta forma, os parâmetros relacionados ao material, tais como a permissividade complexa, o coeficiente de variação da permissividade com a temperatura e a tangente de perda podem ser ajustados, assim como as características de radiação da estrutura geométrica proposta podem ser obtidas por simulação computadorizada.

1.1 Niobato de Zinco

O niobato de zinco (ZnNb_2O_6 - ZNO) vem sendo estudado como cerâmicas avançadas nos últimos anos, onde são analisadas suas propriedades dielétricas para aplicação em micro-ondas. O ZNO é um dos compósitos binários de niobato com ótimas propriedades dielétricas em frequências de micro-ondas (KIM; KO; HONG, 2001; PULLAR; BREEZE; ALFORD, 2005). O ZnNb_2O_6 é uma columbita, esse tipo de material possui baixo custo de produção (PULLAR; BREEZE; ALFORD, 2005). Os compostos de niobato de zinco tem recebido atenção devido a sua baixa temperatura de sinterização e baixo custo (HSU *et al.*, 2003; MAEDA; YAMAMURA; IKEDA, 1987). As cerâmicas de ZnNb_2O_6 exibem boas propriedades dielétricas em micro-ondas e vem sendo extensivamente investigadas (DASTGERDI; ASADIAN; EBADZADEH, 2014).

As propriedades dielétricas das cerâmicas de ZnNb_2O_6 foram inicialmente relatadas por Maeda *et al.* (1987). Lee *et al.* (1997) investigou as propriedades dielétricas de micro-ondas de

compostos MNb_2O_6 (onde $\text{M} = \text{Zn}$). Guo (2008), investigou a morfologia da síntese do pó do ZnNb_2O_6 por meio do processo de reação de estado sólido. A pesquisa feita por Dastgerdi, Asadian e Ebadzadeh (2014) estudou a matriz cerâmica ZnNb_2O_6 pelo processo de sinterização convencional, além das propriedades micro estruturais e dielétricas em micro-ondas. Pullar, Breeze e Alford (2005) também estudaram as características dielétricas ZnNb_2O_6 . Outra pesquisa realizada sobre o niobato de zinco foi realizada por Ngamjarurgana *et al.* (2006), aplicando uma técnica de vibro-moagem afim de conseguir uma temperatura de queima mais baixa no processo de sinterização (NGAMJARUROJANA *et al.*, 2006).

Outras pesquisas também investigaram os efeitos dos aditivos nas propriedades dielétricas de micro-ondas do composto niobato de zinco. A pesquisa feita por Bafrooei *et al.* (2020) estudou o composto cerâmico $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ utilizando o método de sinterização por reação em uma única etapa em temperaturas mais baixas, sem o uso de qualquer processo de calcinação prévio ou auxiliar de sinterização na região de micro-ondas (BAFROOEI *et al.*, 2020). Onde são descritos os resultados de permissividade, fator de qualidade e do coeficiente de temperatura. O estudo da relação entre fases em micro-ondas do niobato de zinco com dióxido de titânio também foi investigado por Kim D.W., Kim D.Y. e Hong K.S. (2000) utilizando o método de reação de estado sólido.

Também foi realizada a pesquisa com o composto niobato de zinco feita por Zhang *et al.* (2003). Zhang investigou as propriedades dielétricas devido os efeitos da adição dos compostos CuO , Bi_2O_3 e V_2O_5 (CuBiV) pelo método convencional de reação de estado sólido. Já Wang *et al.* (2005), analisou a adição do composto V_2O_5 com o ZnNb_2O_6 , utilizando o método de reação de estado sólido também na região de micro-ondas. Outra análise realizada foi desenvolvida por Hsu *et al.* (2003) que estudou as propriedades dielétricas da cerâmica ZnNb_2O_6 adicionando CuO para ressoadores em micro-ondas, assim como Hsu *et al.* (2003), Kim, Ko e Hong (2001) também investigou a adição de CuO no ZNO. É apresentado na Tabela 1 os resultados obtidos da literatura.

Tabela 1 – Comparação de resultados de micro-ondas do composto niobato de zinco em comparação com resultados publicados anteriormente.

Material	Permissividade (ϵ_r')	$Q \times f_r$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)	Referência
ZnNb_2O_6	20,0	11000	130,00	(MAEDA; YAMAMURA; IKEDA, 1987)
ZnNb_2O_6	25,0	83700	-56,00	(LEE <i>et al.</i> , 1997)

ZnNb ₂ O ₆	23,2	84500	-75,80	(PULLAR; BREEZE; ALFORD, 2005)
ZnNb ₂ O ₆	22,5	82688	-59,40	(DASTGERDI; ASADIAN; EBADZADEH, 2014)
ZnTiNb ₂ O ₈	34,3	42500	-52,00	(KIM; KIM; HONG, 2000)
ZnTiNb ₂ O ₈	35,5	52500	-60,00	(BAFROOEI <i>et al.</i> , 2020)
ZnNb ₂ O ₆ + CuO	22,1	59500	-65,00	(KIM; KO; HONG, 2001)
ZnNb ₂ O ₆ + CuO	19,9	110000	-44,00	(HSU <i>et al.</i> , 2003)
ZnNb ₂ O ₆ + CuBiV	32,7	67100	-32,61	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003)
ZnNb ₂ O ₆ + V ₂ O ₅	23,8	64000	-50,00	(WANG <i>et al.</i> , 2005)

Fonte: Próprio autor, 2022.

A presente dissertação é dividida em 5 capítulos. O primeiro capítulo é a introdução, o capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica para a presente pesquisa, o capítulo 3 demonstra os respectivos procedimentos experimentais, logo após, no capítulo 4 é exposto à discussão dos resultados, e por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas.

1.2 Justificativa

A necessidade do desenvolvimento de novos materiais dielétricos que apresentem baixas perdas dielétricas, boa estabilidade térmica e possibilidade de miniaturização vem crescendo com o avanço das pesquisas no ramo da telecomunicação. O niobato de zinco desperta grande interesse da sociedade científica devido as suas propriedades dielétricas, assim como, os efeitos da adição de outros dopantes na microestrutura do material, com base nos estudos apresentados, o composto cerâmico ZnNb₂O₆ é um candidato promissor para aplicação em micro-ondas como ressonador dielétrico.

1.3 Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo o estudo das características dielétricas da matriz cerâmica ZnNb₂O₆ e da dopagem do niobato de zinco com adição de dióxido de titânio (TiO₂), que são materiais de investigação para possível aplicação como ressoadores dielétricos ou dispositivos que operem na faixa de radiofrequência e micro-ondas.

1.3.1 Objetivos específicos

- Produzir a matriz cerâmica ZnNb₂O₆, e os compostos ZnNb₂O₆ + TiO₂ com adição molar de 5%, 10% e 15%;

- Identificar a fase e a estrutura da matriz através da difração de raio-X em conjunto com o refinamento Rietveld;
- Análise das amostras na região de radiofrequência e micro-ondas, examinando importantes características como densidade, permissividade, perdas dielétricas, condutividade;
- Investigar a estabilidade térmica das amostras em micro-ondas;
- Estudar o comportamento do material como um ressonador dielétrico, utilizando alguns parâmetros como, largura de banda, perda de retorno e impedância de entrada;
- Comparar os resultados experimentais obtidos com simulações numéricas como ressonador, em buscas de resultados que indicam aplicação como dispositivos eletrônicos na faixa de RF e MO.

No capítulo 2, será abordado a fundamentação teórica utilizada no desenvolvimento da dissertação. Em primeiro momento é abordado os materiais cerâmicos e suas características que instigam pesquisas e estudos dessas cerâmicas no ramo da telecomunicação, como a aplicação desses dispositivos como ressoadores dielétricos. Também é exposto os processos de fabricação dessas cerâmicas para a engenharia, pois as propriedades desses materiais dependem de sua química e microestrutura, em virtude disso, nesse capítulo também será abordado a interação entre campos elétricos e magnéticos com os materiais cerâmicos (materiais dielétricos). Analisando alguns conceitos que indicam o comportamento desses tipos de materiais como, por exemplo, uma possível aplicação desse dispositivo como uma antena ressoadora dielétrica. Em sequência no capítulo 3, será tratado o desenvolvimento das amostras e os métodos utilizados para obtenção dos resultados experimentais e simulados. Nesse capítulo será apresentado os processos de preparação da amostra utilizando a rota convencional de estado sólido, método empregado nesta dissertação. Durante a produção das cerâmicas avançadas é realizado o ensaio de caracterização das amostras através da difração de raios-X e refinamento Rietveld. Com as amostras já modeladas e prontas, os materiais cerâmicos são submetidos a mais ensaios. O primeiro ensaio é o método de Arquimedes, aplicado para a determinação da densidade experimental das amostras. Outro método utilizado é a espectroscopia de impedância, que em resumo, se trata de um ensaio onde as amostras são submetidas a tensões e correntes alternadas e a respostas dos materiais a essa interação é analisada. O método seguinte é o do Hakki-Coleman, onde neste experimento as cerâmicas são submetidas a frequências na faixa de micro-ondas para análise de alguns parâmetros, através deste método é possível obter algumas informações como, os dados da parte real da permissividade ou da tangente de perdas

além de outros resultados. Por fim, é realizado o ensaio do monopolo, onde a cerâmica é investigada como uma antena ressoadora dielétrica através dos dados obtidos. Todo o ensaio em que a amostra é excitada como um ressoador dielétrico é simulado através de uma simulação numérica através software HFSS. No capítulo 4 é apresentado os resultados, obtido pelos ensaios descritos no capítulo 3, e uma discussão sobre esses dados obtidos. Os primeiros resultados são relacionados com a caracterização estrutural das amostras como os resultados da difração de raio-X, do refinamento Rietveld e da densidade experimental. Nos ensaios na faixa de radiofrequência, são expostos os resultados obtidos das amostras pela espectroscopia de impedância, onde alguns parâmetros são obtidos variando a frequência em temperatura ambiente e variando frequência e temperatura. Já nos experimentos na região de micro-ondas, são apresentados os resultados obtidos pelo método do Hakki-Coleman e monopolo, por fim é realizada a simulação numérica para obtenção de resultados do dispositivo atuando como um ressoador dielétrico. Por fim, no capítulo 5 são expostas às conclusões obtidas através dos resultados expostos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A necessidade de conectividade com o mundo e a crescente demanda por serviços de telecomunicação sem fio de alta qualidade, como em sistemas de comunicação por telefone móvel e satélite, impulsionou os estudos em tecnologias e dispositivos para transmissão de informações com alto desempenho, proporcionando características específicas para cada sistema projetado.

A utilização das cerâmicas avançadas como dispositivos eletrônicos ocorreu devido ao avanço tecnológico nas últimas décadas, acarretando também no crescimento na indústria da telecomunicação, surgindo a demanda de novos dispositivos. Com o avanço nas ciências dos materiais, surgiram novas possibilidades de tecnologias e dispositivos de telecomunicações (SEBASTIAN, 2008). Esses materiais cerâmicos podem ser utilizados, por exemplo, como dispositivos para sistemas que operem na faixa de radiofrequência (RF) ou como ressoadores que atuam na faixa de micro-ondas (MO).

2.1 Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos estão sendo amplamente estudados por conta de suas características dielétricas (SEBASTIAN, 2008). Sua importância se deve a grande aplicabilidade em dispositivos eletrônicos, como capacitores, ressoadores, defasadores, filtros e antenas (YAO *et al.*, 2017).

O ressoador dielétrico (RD) pode ser considerado como um guia de onda, constituídos por um material cerâmico, que atua como um ressoador em micro-ondas (SEBASTIAN; UBIC; JANTUNEN, 2017). Estes dispositivos consistem em um material cerâmico com altos valores de permissividade e um baixo fator de dissipação (SEBASTIAN, 2008). Em micro-ondas, as propriedades dielétricas dos materiais são obtidas pela análise do comportamento de ondas eletromagnéticas que passam no ressoador dielétrico (RD). Para serem materiais ressoadores dielétricos eficazes, eles devem ter uma permissividade relativa suficientemente alta e baixas perdas dielétricas em frequências de micro-ondas (PULLAR; BREEZE; ALFORD, 2005).

As aplicações dos produtos cerâmicos dependem de sua composição química e de sua microestrutura, as quais determinam suas propriedades (CARTER; NORTON, 2007). Na ciência e engenharia de matérias, as cerâmicas são classificadas como cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais são basicamente constituídas por argila e sílica, essa categoria de cerâmica é encontrada no nosso cotidiano em pisos, tijolos, telhas, louças, vidro e em várias outras aplicações. Já para aplicações tecnológicas, são usadas as cerâmicas

avançadas. As cerâmicas avançadas também podem ser conhecidas como, cerâmicas de engenharia, técnicas, finas e especiais (CALLISTER; RETHWISCH, 2007). Para este trabalho, será empregado a terminologia cerâmica avançadas.

2.1.1 Processos cerâmicos

As cerâmicas avançadas são materiais preparados com condições controladas e desenvolvidas para aplicações específicas (FERNANDES, 2012). Essas cerâmicas apresentam baixas perdas dielétricas, valores relativamente altos de permissividade dielétrica, estabilidade térmica, baixo custo de produção e possibilidades de miniaturização. As propriedades dielétricas de um material são controladas durante o método de preparação das amostras, são influenciadas pela conformação mecânica (tamanho dos grãos e porosidade) e o processamento térmico (FERNANDES, 2012).

Para a preparação das cerâmicas, a rota convencional de reação do estado sólido, ou mistura de óxidos, é um método bastante empregado (ABREU *et al.*, 2021a; CHU *et al.*, 2021; DE MORAIS *et al.*, 2020; DENG *et al.*, 2021; DO NASCIMENTO *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2019; TRIPATHI *et al.*, 2019). Neste método é realizada a combinação dos materiais, geralmente óxidos metálicos ou carbonatos, em sequência é realizado a moagem. Após a trituração do pó, a mistura moída dos pós segue para o processo de calcinação (MOULSON; HERBERT, 2003; RAHAMAN, 2003), por fim são moldados e sinterizados.

A performance desses materiais está diretamente associada com as suas propriedades físicas, logo, o estudo das características física dos componentes é fundamental e indispensável para a compreensão de projetos e operação de muitos sistemas práticos (BALANIS, 2012). Com isso, se faz necessário a compreensão de algumas características elétricas dessas cerâmicas avançadas, observando alguns parâmetros ao analisar como esses materiais dielétricos se comportam ao interagir com campos eletromagnéticos. Alguns conceitos fundamentais do eletromagnetismo serão abordados no próximo tópico, para o desenvolvimento teórico dessa dissertação.

2.2 Propriedades eletromagnéticas dos materiais

Os conceitos de eletromagnetismo são formulados aplicando os conceitos teóricos a um sistema prático. Os princípios teóricos são descritos por leis fundamentais formuladas a partir de experimentos realizados durante o século XIX por muitos cientistas - Faraday, Ampère, Gauss, Lenz, Coulomb, Volta dentre outros, alguns deles foram estudados e adaptados por

Maxwell (BALANIS, 2012). A compreensão das equações de Maxwell é muito importante para se entender a interação entre campos eletromagnéticos e um meio material.

2.2.1 *Materiais dielétricos*

As equações de Maxwell descrevem, no espaço livre, os campos elétricos e magnéticos. Quando existem campos eletromagnéticos em meios materiais, os campos estão relacionados uns aos outros pelas relações constitutivas (POZAR, 2012). Os parâmetros constitutivos descrevem as propriedades eletromagnéticas dos materiais.

A maioria dos materiais são classificados como materiais condutores ou dielétricos (GRIFFITHS, 2013). Os materiais condutores contêm uma grande quantidade de cargas livres para se movimentar através do material, já os materiais dielétricos, todas as cargas internas estão ligadas aos átomos ou moléculas, assim, só ocorre pequenos movimentos dos elétrons dentro do átomo ou da molécula, não podendo se movimentarem livremente.

Um campo elétrico (**E**) aplicado no material dielétrico provoca a polarização dos átomos do material, criando momentos dipolares elétricos que incrementam o vetor deslocamento elétrico (**D**) (BALANIS, 2012), é observado um vetor de polarização para materiais lineares (**P_e**) que varia com o campo aplicado, esse vetor é acrescido no vetor densidade de fluxo elétrico (**D**):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}_e \quad (2.1)$$

Podemos então deduzir que o vetor de deslocamento elétrico de um material dielétrico, é obtido por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mathbf{E} \quad (2.2)$$

Onde ϵ_0 e ϵ_r são respectivamente a permissividade no vácuo e permissividade relativa. A permissividade relativa pode ser descrita de forma complexa, dada por:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'' \quad (2.3)$$

Em que ϵ_r' é a parte real da permissividade ou constante dielétrica, e ϵ_r'' é a parte imaginária, relacionada com as perdas dielétricas devido o reordenamento dos dipolos elétricos, que provoca uma dissipação da parte da energia do campo elétrico aplicado.

De forma semelhante, para um material submetido a um campo magnético (**H**), o vetor densidade do fluxo magnético (**B**) é definido por:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \mathbf{H} \quad (2.4)$$

Onde μ_0 e μ_r são respectivamente a permeabilidade no vácuo e permeabilidade relativa. Pelas equações de Maxwell, é possível reescrever as Equação 2.2 e 2.4 como:

$$\mathbf{D} = \epsilon.\mathbf{E} \quad (2.5a)$$

$$\mathbf{B} = \mu.\mathbf{H} \quad (2.5b)$$

Nestas equações μ , ϵ , e σ são respectivamente a permeabilidade, permissividade e a condutividade do material.

Alguns parâmetros, como a permissividade, podem ser analisados ao ser submetidos a campos elétricos e magnéticos variantes no tempo, o comportamento dos materiais quando submetidos a campos externos alternados são descritos no próximo tópico.

2.2.2 Meios dielétricos em campos alternados

Em circuitos AC, a carga pode ser definida em termos da tensão harmônica, dada por:

$$Q(t) = C.V = C.V_0.e^{j\omega t} \quad (2.6)$$

A corrente elétrica é definida como a razão entre o módulo da carga elétrica que passa em um condutor pelo intervalo de tempo (t) (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016), com isso, podemos definir a taxa de corrente de descarga do capacitor como:

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (2.7a)$$

No domínio da frequência:

$$I(\omega) = j.\omega.C.V \quad (2.7b)$$

$$I(\omega) = j.\omega.V.\epsilon_r.C_0 \quad (2.7c)$$

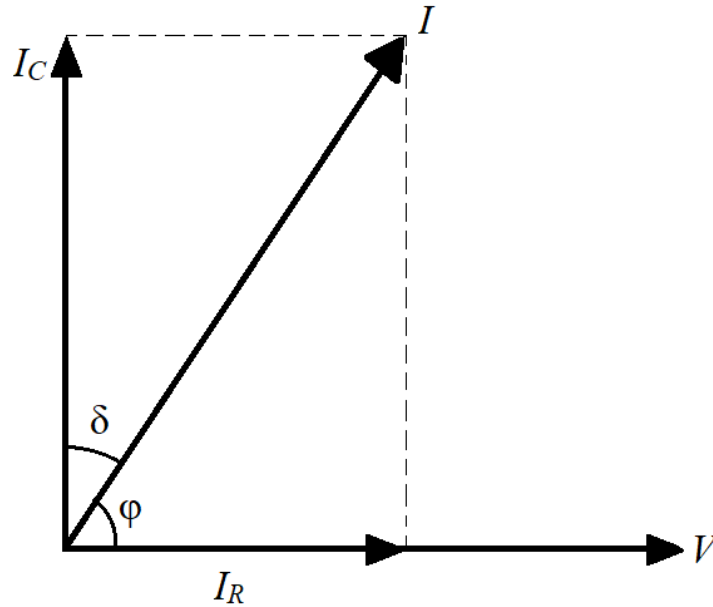
As perdas dielétricas são representadas por um circuito equivalente a um capacitor em paralelo com uma resistência. Para um dielétrico real a corrente $I(\omega)$ se divide em duas componentes fasoriais I_C e I_R , como está demonstrado na Figura 1. A corrente I_C é uma componente capacitiva e I_R é a componente resistiva, relacionada com as perdas. A corrente ($I(\omega)$) é dependente da frequência e possui uma defasagem em relação a diferença de potencial (V) de 90° .

$$I(\omega) = j.\omega.V.(\epsilon_r' - j.\epsilon_r'').C_0 \quad (2.8a)$$

$$I(\omega) = j.\omega.V.\epsilon_r'.C_0 + j.\omega.V.\epsilon_r''.C_0 \quad (2.8b)$$

$$I(\omega) = I_C + I_R \quad (2.8c)$$

Figura 1 – Componente fasoriais da corrente.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A diferença de fase (δ) das correntes, é definido como ângulo de perda. Esse ângulo é obtido pelo fator de dissipação ou a tangente de perdas ($tg \delta$), essa dissipação relaciona as energias dissipadas e acumuladas no dielétrico. A tangente de perdas é definida pela seguinte relação:

$$tg \delta = \frac{I_R}{I_C} \quad (2.9a)$$

$$tg \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2.9b)$$

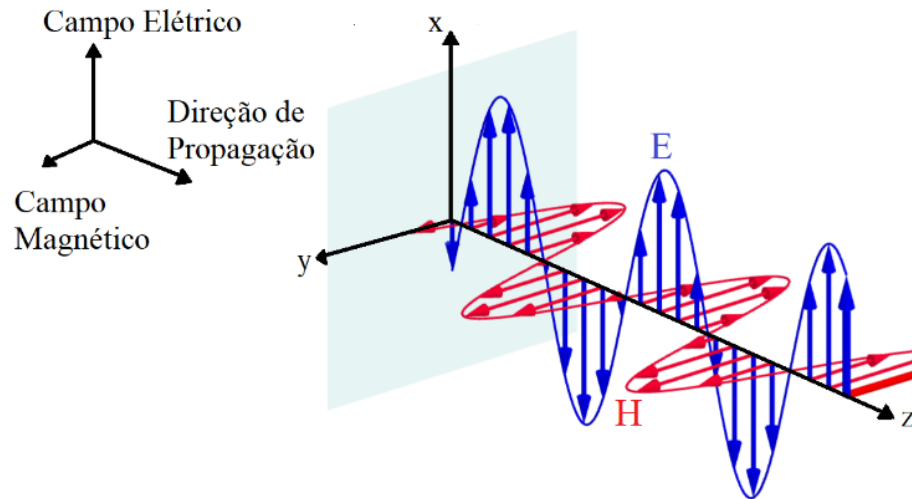
As perdas de dissipação é parte da energia do campo elétrico aplicado que está relacionado ao processo de reorganização dos dipolos elétricos do material dielétrico. Além de descrever como os meios com perdas (meios dielétricos) se comportam ao interagir com os campos elétricos e magnéticos, também é importante compreender como os campos eletromagnéticos se propagam.

2.2.3 Ondas eletromagnéticas

Maxwell através da sua correção na lei de Ampère, conseguiu mostrar que um campo elétrico variável no tempo gera um campo magnético e pela lei de Faraday-Maxwell e Ampère-Maxwell é possível constatar um que os campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ estão matematicamente acoplados (GRIFFITHS, 2013). Os campos alternadamente admite uma solução ondulatória que pode ser descritos por uma equação de onda eletromagnética (MAXWELL, 1865). As ondas

eletromagnéticas são formadas por campos elétricos e magnéticos oscilando no tempo, sendo os fasores $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ perpendiculares um ao outro (Figura 2).

Figura 2 – Ondas eletromagnéticas.



Fonte: Próprio autor, 2022.

As equações de ondas são dadas por:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \cdot \mathbf{E} = 0 \text{ (Em três dimensões)} \quad (2.10a)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \cdot \mathbf{H} = 0 \text{ (Em três dimensões)} \quad (2.10b)$$

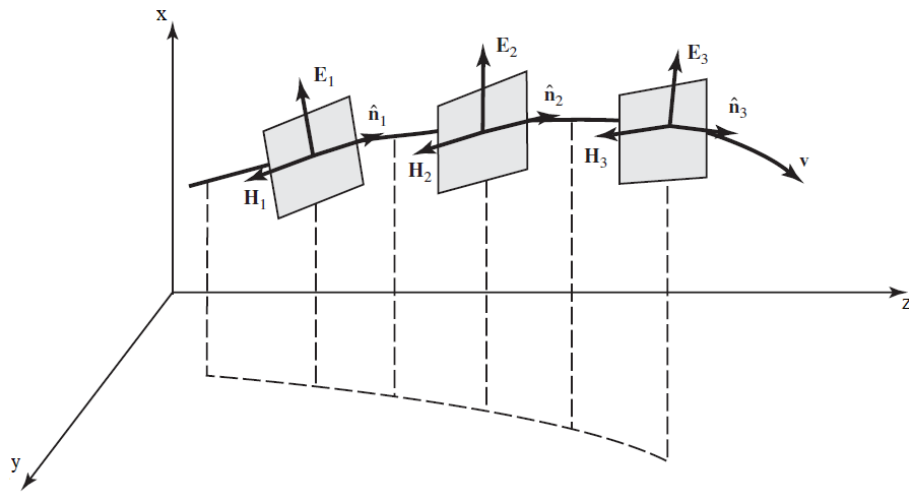
Onde a constante $k = \omega\sqrt{\epsilon \cdot \mu}$, é definida com constante de propagação ou número de onda, possui unidade de $[m^{-1}]$. Os campos também podem ser descritos em notação de fase, assim todas as quantidades de campo serão assumidas como vetores complexos com uma dependência de tempo $e^{j\omega t}$.

2.2.3.1 Modos eletromagnéticos transversais (TEM)

Agora é possível analisar soluções para equações de ondas eletromagnéticas transversais (TEM) que viajam em meios físicos, ao longo do tempo em eixos principais e ângulos oblíquos (BALANIS, 2012). Uma onda eletromagnética transversal é descrita como um campo elétrico ($\mathbf{E}$) e magnético ($\mathbf{H}$) perpendicular entre si em todo instante de tempo na direção em que a onda está viajando, contidos em um plano equifásico (Figura 3).

As ondas eletromagnéticas podem ser propagadas de forma guiada, utilizando uma estrutura física condutora fechada (POZAR, 2012), os meios comumente utilizados são linhas de transmissão e guias de ondas, tais como cabos coaxiais, linhas microstrip e guias de ondas retangulares e cilíndricos.

Figura 3 – Frentes de fase das ondas eletromagnéticas.



Fonte: (BALANIS, 2012).

2.2.4 Guias de onda e linha de transmissão

Para a engenharia de micro-ondas um dos primeiros desenvolvimentos foi o dos guias de ondas e outras linhas de transmissão (POZAR, 2012). O guia de ondas é definido com uma estrutura que permite um determinado sinal seja propagado com perda mínima de energia, acima de uma frequência de corte definida pela geometria do guia. Dentro do guia, não é possível a propagação do modo TEM. Nos guias de ondas são utilizados os modos de propagação transversal elétrico (TE) e magnético (TM). Os modos TE e TM podem ser entendidos como modos cujos componentes de campo elétrico e magnético respectivamente, no eixo de propagação da onda, é nulo (CASTRO, 2014; FREITAS, 2012; OLIVEIRA, 2019), além do modo híbrido (HEM), obtido utilizando uma combinação linear dos modos TE e TM.

O modo TE, é caracterizado pelo fato do vetor do campo elétrico (E) ser sempre perpendicular à direção de propagação, ou seja, para uma onda guiada se propagando na direção z , $E_z = 0$. O modo TM, é descrito pelo caso onde o vetor do campo magnético (H) é sempre perpendicular à direção de propagação, em outras palavras, para uma onda guiada se propagando na direção z , $H_z = 0$. Apenas um número limitado de diferentes modos TE e TM podem ser propagados ao longo de um guia de ondas dependendo das dimensões e formato do guia de ondas.

O guia de onda tem a vantagem de alta capacidade de manuseio de energia e baixa perda, temos como exemplo, estruturas metálicas com forma retangular e cilíndrica. Nos guias de ondas os modos são escritos com TE_{mn} e TM_{mn} , onde m e n são números inteiros que podem assumir valores separados de 0,1,2 ao infinito em ordem crescente, esses termos indicam $\frac{1}{2}$

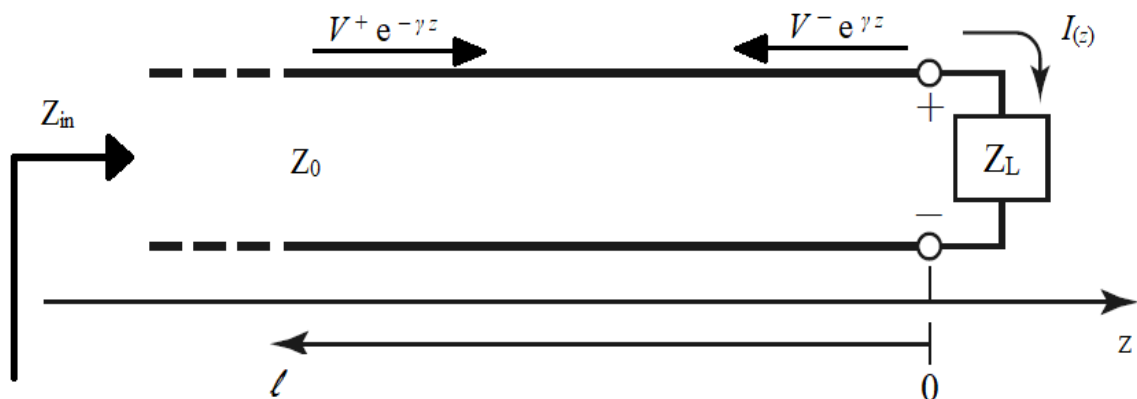
comprimento de onda. A onda contida em um guia de onda, não pode se propagar abaixo da frequência de corte (f_r).

Os guias de ondas retangulares são usados em muitas aplicações como em estações de TV, no transporte de micro-ondas de alta potência. Muitos componentes, como isoladores, detectores, atenuadores, acopladores e linhas com fenda estão disponíveis para várias bandas de guia de onda. Os campos em um guia de onda retangular consistem em vários modos de propagação que dependem das dimensões elétricas do guia de ondas. Os guias de ondas cilíndricos possuem uma seção transversal uniforme ao longo de seu comprimento. O guia de ondas circular é mais fácil de fabricar do que os guias de ondas retangulares e é relativamente fácil de instalar.

Além dos guias de ondas, temos as linhas de transmissão para propagação das ondas eletromagnéticas. Essas linhas têm voltagem, corrente e impedância característica da linha bem definidas (POZAR, 2012). As linhas são usadas para conexão entre diferentes componentes (CHANG, 2000). As linhas de transmissão e os guias de ondas são geralmente aplicados em vários sistemas.

Para este estudo, a linha de transmissão será aplicada para excitação dos dispositivos desenvolvidos, auxiliando na propagação dos modos transversais. Utilizando a linha, para conexão entre uma fonte e uma carga. A carga proporciona ao sistema uma impedância (Z_L) diferente da impedância característica da linha Z_0 , como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Reflexão do campo.



Fonte: (CHANG, 2000).

Conforme a onda viaja em direção da carga, é observado uma reflexão da onda na carga, essa reflexão pode ser descrita como:

$$I(z) = \frac{V^+}{Z_0} \cdot \exp(-\gamma \cdot z) - \frac{V^-}{Z_0} \cdot \exp(\gamma \cdot z) \quad (2.11a)$$

No ponto $z = 0$:

$$I_{(0)} = \frac{V_0^+}{Z_0} - \frac{V_0^-}{Z_0} \quad (2.11b)$$

A impedância da linha é:

$$Z_L = \frac{V_0}{I_0} = \frac{V_0^+ + V_0^-}{V_0^+ - V_0^-} Z_0 \quad (2.12)$$

A reflexão da onda é observada com:

$$\frac{\text{Onda refletida}}{\text{Onda incidente}} = \Gamma_r = \frac{V_0^-}{V_0^+} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \quad (2.13)$$

O termo Γ_r , significa o *coeficiente de reflexão da onda*. Quando temos um sistema sem perdas ($R = G = 0$), temos que $Z_L = Z_0$, neste caso teremos um coeficiente de reflexão igual a zero, isso indica que em condições ideais, não vai ocorrer a reflexão da onda na carga, tudo o que é incidido será recebido. No caso contrário, em que Z_L é muito maior que a impedância característica (Z_0), a onda incidida será totalmente refletida de volta para a fonte. Em um sistema com uma linha de transmissão conectado a uma carga, ocorre a formação de uma onda estacionária ao longo da linha, em razão da interferência da onda incidente com a onda refletida.

Quando o casamento das impedâncias entre fonte e carga não é perfeito, parte da energia fornecida pela fonte é perdida, essa perda é calcula em decibéis (dB), conhecida como *perda de retorno* (P_r), definida com:

$$P_r = -20 \log_{10} |\Gamma| \quad (2.14)$$

Na transmissão de sinais em telecomunicação é de extrema importância o saber o quanto de energia que está sendo enviado ao dispositivo de transmissão está realmente sendo transmitindo e quando de energia está voltando a fonte. A perda de retorno para as telecomunicações está associada a quanto do sinal que está sendo transmitido e quanto está voltando para a fonte de transmissão.

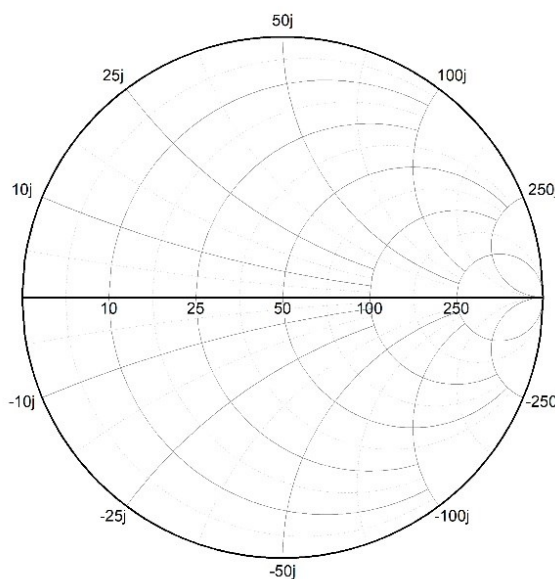
Com o coeficiente de reflexão também é utilizado para definir a *razão da onda estacionária* (*Standing wave ratio* - SWR), o SWR indica o bom casamento de impedância,

$$SWR = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|} \quad (2.15)$$

A variação do SWR é um número real obtido na faixa de $1 \leq SWR \leq \infty$, onde o valor de SWR igual à 1, indica um ótimo casamento de impedância.

Outra análise pode ser feita utilizando esses parâmetros, através da carta de Smith (Figura 5). Este método se baseia em uma carta composta por círculos geométricos de valores de resistência e reatância constante traçados em um diagrama polar. Essa carta possibilita a conversão do coeficiente de reflexão e de onda estacionária de uma linha de transmissão em impedância, utilizando círculos impressos na carta ou vice e versa.

Figura 5 – Carta de Smith.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Após a discussão sobre as ondas eletromagnéticas, em meios com ou sem perdas e de alguns dispositivos utilizados para guiar a onda, será apresentada a técnica de análise das propriedades dielétricas através das características estruturais dos materiais.

2.3 Espectrometria de impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é o método de grande importância utilizada para investigar propriedades elétricas de vários tipos de materiais sólidos ou líquidos. Essa técnica é utilizada para caracterizar propriedades elétricas dos materiais, utilizando interfaces com eletrodos de condução eletrônica, fornecendo informações detalhadas sobre o sistema, por exemplo, transporte de massa, taxas de reações químicas, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências na condutividade dos sólidos (OLIVEIRA, 2015a). As medidas são não destrutivas e possuem uma precisão adequada para o estudo de materiais e componentes (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

O método da espectroscopia de impedância consiste em submeter um material a tensões e correntes alternadas, com isso, é possível obter as suas medidas de amplitude e deslocamento de fase, além de avaliar a resposta dielétrica do material por meio da componente real e imaginária da impedância, através de circuitos equivalentes (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; JONSCHER, 1983).

2.3.1 Medidas de espectroscopia de impedância

A impedância Z é definida como a oposição à corrente elétrica em um circuito descrita pelos efeitos combinados de resistência e reatância, onde os efeitos de reatância podem ser capacitivos e indutivos. A impedância pode ser descrita como função da frequência, representada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.16)$$

Escrevendo a impedância de forma complexa, temos:

$$Z = Z' + j.Z'' \quad (2.17)$$

Onde Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária da impedância.

A resposta dielétrica do material é obtida ao submeter a amostra uma tensão alternada, provocando a passagem de uma corrente alternada através da peça. Em materiais dielétricos a resposta não ocorre instantaneamente, por conta da inércia das cargas (FREITAS, 2012; OLIVEIRA, 2015a). O campo elétrico alternado aplicado no material ocasiona uma dispersão dos íons do material e uma redistribuição de carga espacial difusa na amostra (MOLITON, 2007). Esse processo precisa de um tempo para criar uma nova distribuição de carga após a aplicação do campo, e esse período de tempo é chamado como tempo de relaxação (τ) (MOULSON; HERBERT, 2003).

Utilizando a parte real em função da parte imaginária da permissividade para a construção de um gráfico, é possível estimar o tempo de relaxação da amostra cerâmica através de equações empíricas e identificar qual o melhor modelo descreve as características medidas do material. Com a medida da impedância complexa em função da frequência, é possível determinar a capacitância do circuito, como descrito no tópico anterior.

A dependência dos processos de relaxação do material com a frequência, tem seus resultados descritos em termos do módulo elétrico M .

$$M = \frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_r' - j.\epsilon_r''} = \frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} + j \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} = M' + j.M'' \quad (2.18)$$

Além dessas grandezas, também é possível definir a admitância (Y) obtida pela impedância.

$$Y = \frac{1}{Z} = Y' + j \cdot Y'' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} + j \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.19)$$

A admitância é a relação entre a corrente e a tensão, é definido como inverso da impedância, e análogo a condutância.

2.3.2 *Relaxação dielétrica*

Com a aplicação do campo elétrico, a polarização do dielétrico não é imediata, em razão da inércia das cargas elétricas do material. Em determinadas frequências, os dipolos responsáveis pela polarização não são mais capazes de acompanhar as oscilações do campo elétrico devido ao momento de inércia.

No material dielétrico o alinhamento de um dipolo elétrico depende da sua capacidade de acompanhar a velocidade em que o campo elétrico está oscilando, quanto maior for a frequência de oscilação, menor será o tempo em que o dipolo terá para que ele possa se alinhar de acordo com o campo. Alguns dipolos exibem um atraso momentâneo ao se orientar ao campo elétrico devido ao tempo de oscilação ser muito curto para estes dipolos se orientarem, esse período é determinado como tempo de relaxação (τ). A reorientação dos dipolos está relacionada a dissipação de energia.

Teorias dielétricas para a relaxação foram desenvolvidas e podem ser aplicadas em diferentes sistemas. Utilizando a parte real e imaginária da permissividade, é possível presumir o tempo de relaxação do material analisado empregando equações empíricas, com isso, é possível identificar qual o modelo descreve as características do material. Nenhum material está livre de perdas dielétrica, assim nenhum material está livre de absorção e dispersão (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018), isso indica que não há material com permissividade real (ϵ_r') e imaginária (ϵ_r'') independentes de frequência, a dispersão em ϵ_r' e ϵ_r'' é uma propriedade intrínseca de todos os materiais dielétricos, e todas as outras propriedades têm de coexistir com ela (KAO, 2004).

Na literatura é possível encontrar modelos para o estudo da relaxação dielétrica de materiais. O modelo de Debye (1929) é o mais simples e descreve um material com um único tempo de relaxação dipolar. A partir da equação de Debye, os pesquisadores Cole-Cole (1941), Cole-Davidson (1951) e Havriliak-Negami (1967), propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais. Esses modelos serão apresentados a seguir.

2.3.3 Modelo de Debye

O primeiro modelo proposto de relaxação dielétrica foi feito por Debye em 1929, modelo esse considerado como o mais simples. A relaxação de Debye é a resposta da relaxação dos dipolos do material, onde é empregada em casos com apenas uma constante de tempo de relaxação.

O modelo de Debye é descrito como:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} \quad (2.20)$$

$$\epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (2.21a)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (2.21b)$$

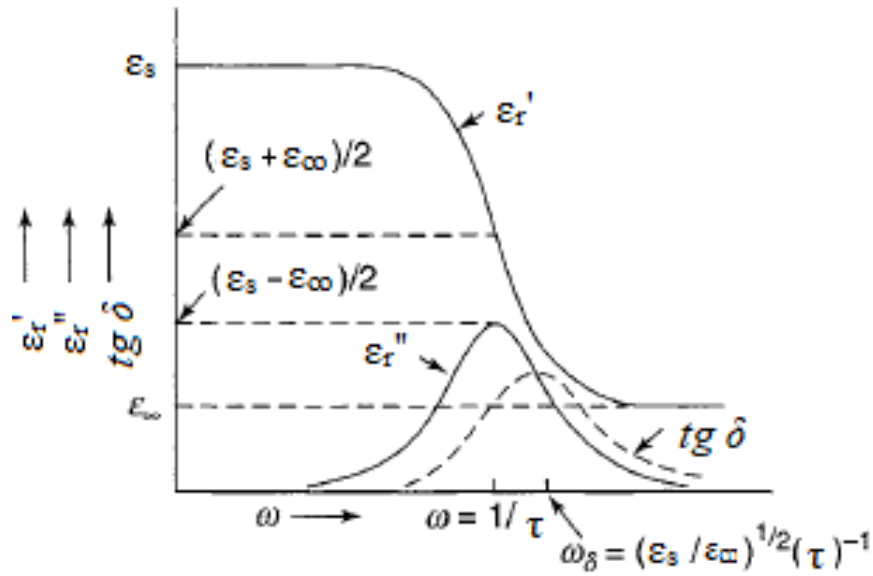
$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2.21c)$$

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \cdot (\omega \cdot \tau)^2} \quad (2.21d)$$

Onde ϵ_∞ é a constante dielétrica em altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$), ϵ_s é a constante dielétrica estática em baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) e τ é o tempo de relaxação. A componente real (ϵ_r') e imaginária (ϵ_r'') da constante dielétrica em função da frequência angular são representadas pelas Equações 2.21a e 2.21b. A frequência de relaxação é definida como $\omega = 1/\tau$. As equações de Debye podem ser plotadas graficamente.

A variação de ϵ_r' e ϵ_r'' com a frequência mostrada na Figura 6 ilustra esquematicamente o comportamento típico de dispersão de polarizações no regime de relaxação, é possível observar no gráfico que a constante dielétrica real (ϵ_r') tem um valor mais elevado em baixa frequência e decai para valores de alta frequência, já a constante dielétrica imaginária (ϵ_r'') apresenta uma curva que possui um pico simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, essa posição pode ser encontrada quando $\omega \cdot \tau = 1$.

Figura 6 – Parte real e imaginária da permissividade em função da frequência, modelo Debye.



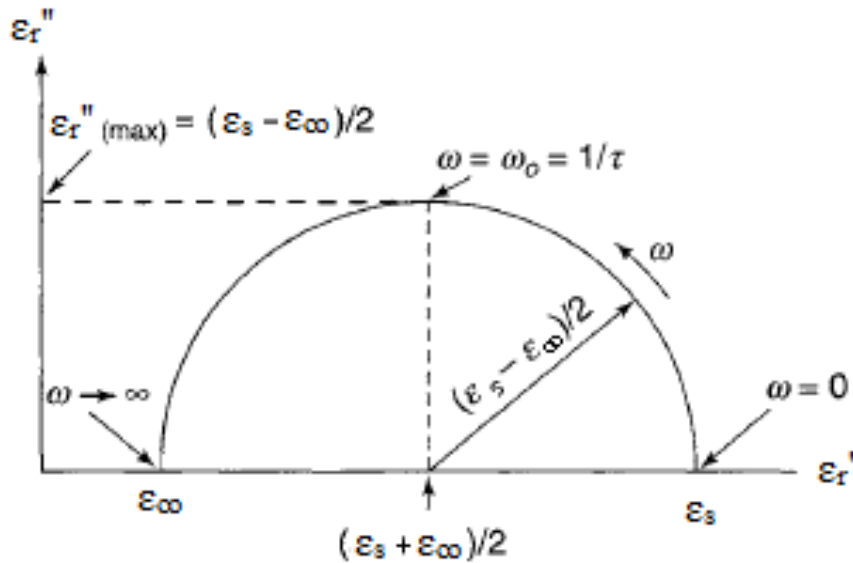
Fonte: (KAO, 2004).

As equações 2.21a e 2.21b são equações paramétricas de um círculo plano, combinando as duas equações obtemos:

$$\left(\epsilon_r' + \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon_r''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (2.22)$$

Para ter um significado físico, apenas o semicírculo da Equação 2.22 (onde ϵ_r'' é positivo) é demonstrado, como pode ser visto na mostra a Figura 7 pelo diagrama de Argand.

Figura 7 – Diagrama de Argand - Modelo Debye.



Fonte: (KAO, 2004).

Devido à polarização pode ocorrer processos ativados termicamente que dão origem à condutividade DC, τ dependerá da temperatura por um fator exponencial (KAO, 2004). O tempo de relaxação em função da temperatura é definido como:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k.T}\right) \quad (2.23)$$

O termo E_A indica a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. As equações de Debye, representadas pelas expressões 2.21a e 2.21b, baseadas em um tempo de relaxação, não são suficientes para descrever os fenômenos de relaxamento para a maioria dos materiais dielétricos, em muitos materiais, existem uma distribuição dos tempos de relaxação para isso, outros modelos com correções ao modelo de Debye foram desenvolvidos posteriormente. Para materiais dielétricos, é comum a ocorrência de uma distribuição de tempos de relaxação (KAO, 2004).

2.3.4 Modelo Cole Cole

O modelo de Cole Cole leva em consideração o efeito de uma distribuição de tempos de relaxamento. Foi proposto um diagrama de Argand entre ϵ_r'' em função de ϵ_r' pela equação empírica:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^{1-\alpha}} \quad (2.24)$$

Onde α é um parâmetro que varia de 0 até 1, as equações das constantes dielétricas real e imaginária foram modificadas para:

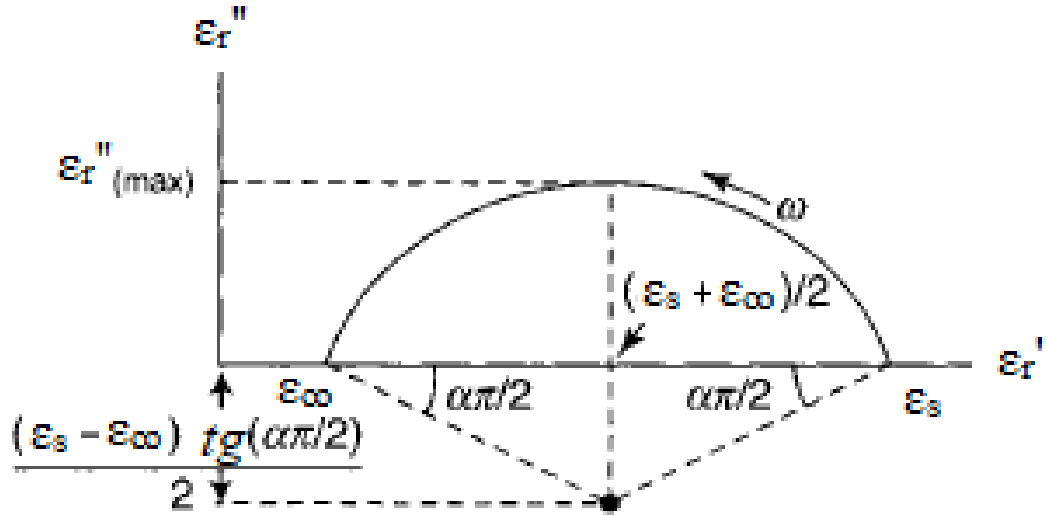
$$\epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left[1 + (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) \right]}{1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) \cdot (\omega \cdot \tau)^{2 \cdot (1-\alpha)}} \quad (2.25a)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left[(\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) \right]}{1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) \cdot (\omega \cdot \tau)^{2 \cdot (1-\alpha)}} \quad (2.25b)$$

Quando α assume o valor de zero, as Equações 2.25a e 2.25b se resumem nas equações de Debye (Equações 2.68a e 2.68b). Quando $\alpha = 1$ a função é puramente Cole-Cole.

Em materiais sólidos, a distribuição de tempo de relaxação não é uniforme nos dipolos no material (KAO, 2004; OLIVEIRA, 2019), quando isso ocorre, o semicírculo formado por ϵ_r' e ϵ_r'' se torna assimétrico. O modelo Cole Cole é plotado na Figura 8, é visível um semicírculo achatado por conta do parâmetro $\alpha > 0$.

Figura 8 – Diagrama de Argand - Modelo Cole Cole.



Fonte: (KAO, 2004).

2.3.5 Modelo Cole Davidson

Outro modelo de relaxação foi o desenvolvido por Cole e Davidson utilizando a equação de Cole-Davidson, esse é mais um modelo baseado nas equações de Debye, introduzindo o expoente β , onde β é o parâmetro que varia de 0 até 1. A equação de Cole-Davidson é definida como:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j.\epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j.\omega.\tau)^\beta} \quad (2.26)$$

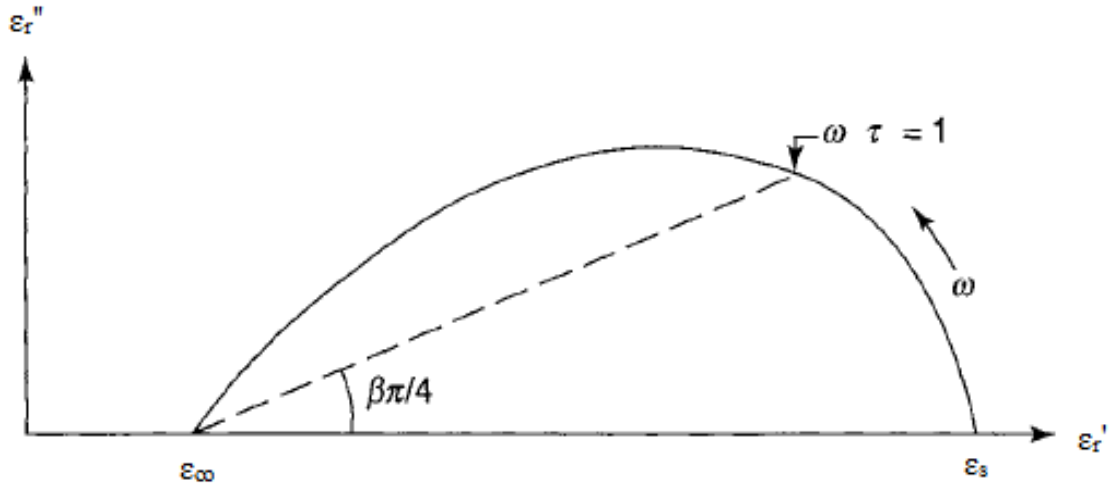
A constante dielétrica real e imaginária é:

$$\epsilon_r' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \cos^\beta(\phi) \cdot \cos(\phi \cdot \beta) \quad (2.27a)$$

$$\epsilon_r'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \cos^\beta(\phi) \cdot \sin(\phi \cdot \beta) \quad (2.27b)$$

A equação de Cole-Davidson é resumida as equações de Debye quando β é igual a 1. Ao plotar o diagrama de Argand do modelo Cole-Davidson é visualizado a assimetria do gráfico, onde a curva do semicírculo é deformada gerando um achatamento no plano complexo (Figura 9).

Figura 9 – Diagrama de Argand - Modelo Cole Davidson.



Fonte: (KAO, 2004).

2.3.6 Modelo Havriliak-Negami

Outro modelo foi desenvolvido por Havriliak e Negami. Esse modelo engloba as equações definidas por Debye, Cole-Cole e Cole Davidson, propondo uma equação empírica geral. Essa equação é dada por:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.28)$$

Onde a constante dielétrica real e imaginária é obtida por:

$$\epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{M^\beta} \cdot \cos(\phi \cdot \beta) \quad (2.29a)$$

$$\epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{M^\beta} \cdot \sin(\phi \cdot \beta) \quad (2.29b)$$

Os termos ϕ e M são:

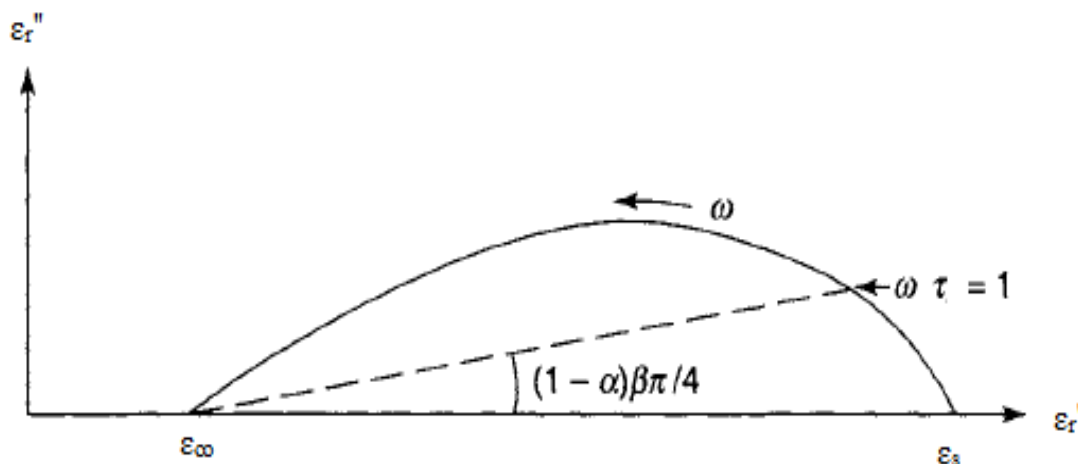
$$M = \left\{ \left[1 + (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) \right]^2 + \left[(\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.30a)$$

$$\phi = \arctg \left[\frac{(\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)}{1 + (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)} \right] \quad (2.30b)$$

Os termos α e β são os mesmos parâmetros descritos nos modelos anteriores. Na equação de Havriliak-Negami é possível encontrar as equações dos outros modelos já citados apenas com a mudança dos valores dos parâmetros α e β . Se definir $\alpha = 0$, temos a equação de Cole-Davidson, no caso em que $\beta = 1$ a equação se reduz a equação de Cole-Cole, quando $\alpha = 0$ e $\beta = 1$ e obtido o modelo de Debye.

Na Figura 10 é demonstrado o digrama do Modelo de Havriliak-Negami. No gráfico o expoente α produz o alargamento da curva de ϵ_r' enquanto que a constante β introduz a assimetria do pico na curva de ϵ_r'' .

Figura 10 – Diagrama de Argand – Modelo Havriliak-Negami.



Fonte: (KAO, 2004).

2.4 Circuitos equivalentes

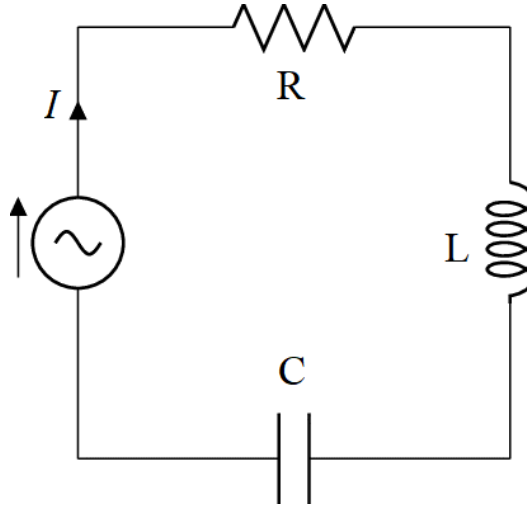
Como mencionado no Tópico 2.3, a espectroscopia de impedância busca avaliar a resposta de um material dielétrico submetido a um campo elétrico alternado em escalas atômicas e micro estruturais da amostra estudada. Outros modelos teóricos, além do relaxamento dielétrico, são utilizados para compreender o comportamento do material. Um recurso habitualmente usado é buscar uma analogia entre os dados obtidos do experimento de EI com a impedância de um circuito elétrico equivalente, onde cada componente do circuito é usado para representar os processos existentes. Com a similaridade entre a EI do material e componentes eletrônicos ideais é viável construir circuitos equivalentes, que facilitam o entendimento dos processos de condução e polarização ocorridos durante a aplicação do campo (MARTINEZ, 2006).

Um circuito elétrico é um conjunto de elementos elétricos conectados, composto basicamente por dispositivos eletrônicos como resistores (R), capacitores (C), indutores (L) interligados entre si, e um elemento ativo que forneça energia ao sistema, como uma fonte de diferença de potencial possibilita uma corrente elétrica fluir pelo circuito (Figura 11).

Um modelo que pode ser analisado é um circuito RC em paralelo (Figura 12). Neste sistema, a corrente se divide em duas componentes fasoriais I_C e I_R , como já foi mostrado na Figura 1. A resposta em função da frequência da impedância do circuito RC em paralelo pode

descrever um semicírculo como o modelo de relaxação de Debye (Figura 7). Então é possível parametrizar um modelo equivalente de circuito de acordo como o comportamento gráfico da impedância em função da frequência.

Figura 11 – Circuito RLC.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A impedância do circuito RC em paralelo é descrita conforme a Equação 2.31.

$$Z = \frac{R(1 - j \cdot \omega \cdot R \cdot C)}{(1 + \omega^2 \cdot R^2 \cdot C^2)} \quad (2.31)$$

A parte real e a parte imaginária da impedância são:

$$Z' = \frac{R}{(1 + \omega^2 \cdot R^2 \cdot C^2)} \quad (2.32a)$$

$$- Z'' = \frac{\omega \cdot R^2 \cdot C}{(1 + \omega^2 \cdot R^2 \cdot C^2)} \quad (2.32b)$$

As Equações 2.32a e 2.32b, podem ser reescritas substituindo RC por uma constante de tempo (τ) como:

$$Z' = \frac{R}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)} \quad (2.32c)$$

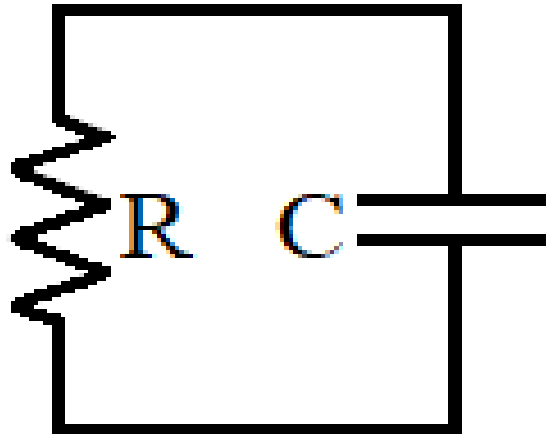
$$- Z'' = \frac{\omega \cdot R^2 \cdot C}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)} \quad (2.32d)$$

As equações 2.32c e 2.32d possui uma similaridade com as equações de Debye (2.21a e 2.21b), onde R pode ser substituído por $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$.

Outras combinações de elementos de circuitos com padrões de espectroscopia de impedância podem ser utilizadas. Para materiais cerâmicos policristalino real acoplados a eletrodos metálicos, temos um modelo gráfico com três semicírculos (Figura 13). Os

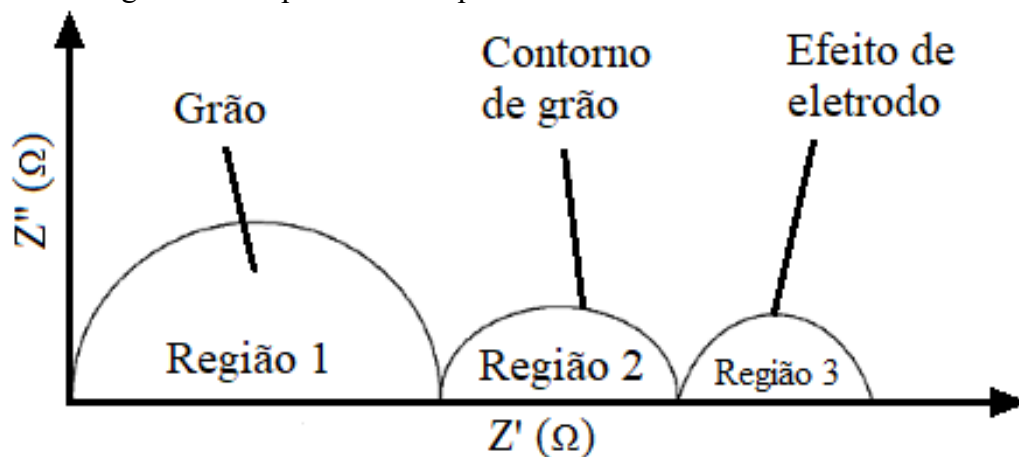
semicírculos representam os processos de polarização associados com o interior dos grãos, com as regiões de contorno de grão e com a interface cerâmica-eletrodo respectivamente (MOULSON; HERBERT, 2003). Esses gráficos semicirculares representam três circuitos RC paralelo e em série.

Figura 12 – Circuito RC paralelo.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 13 – Diagrama de impedância complexa com três semicírculos.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A região 1, vista na Figura 13, descreve a polarização devidos aos grãos que constituem à amostra, fisicamente essa região significa o volume relativo do condutor da amostra, na 2ª região à polarização ocorre pelo contorno de grão, que representa uma barreira pouco condutora e fortemente capacitiva, por fim, na região 3 à polarização está associada aos efeitos do eletrodo, determinado pelo efeito de contato elétrico. Os resultados de impedância complexa representada por curva formando um semicírculo, onde em frequências altas representa a

resistência e a largura do semicírculo caracteriza a transferência de carga na resistência (OLIVEIRA, 2019).

Em geral, é encontrado o formato de semicírculo dos gráficos da impedância, o circuito elétrico retrata um modelo físico que descreve o comportamento da amostra em análise, porém, é possível apontar um número finito de circuitos equivalentes que se adéqua aos resultados obtidos pela EI (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018). A dificuldade de associar um modelo físico (circuito elétrico) como os resultados da espectroscopia de impedância ocorre em materiais muito heterogêneo. O ajuste dos dados experimentais a funções teóricas é, normalmente, realizado através de processos computacionais, associados a métodos numéricos (SALES, 2016).

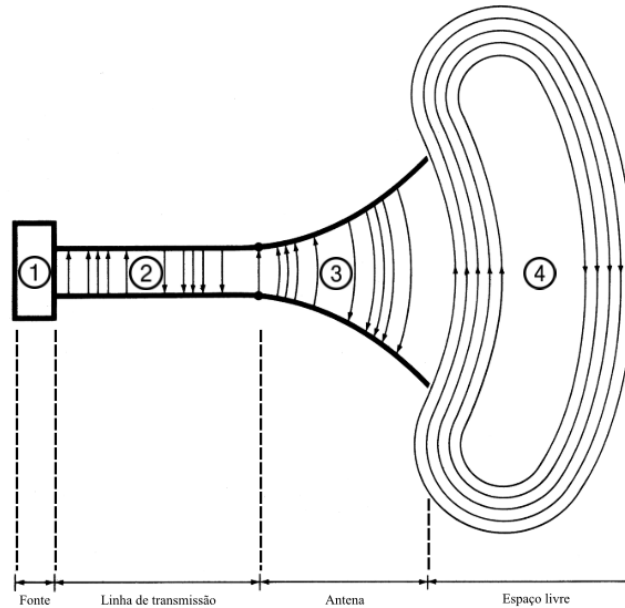
Dispositivos constituídos de materiais dielétricos que atuam na faixa de micro-ondas estão sendo amplamente utilizados, a maioria das aplicações atuais da tecnologia de RF e micro-ondas é para redes sem fio, sistemas de redes e comunicações, sistemas de segurança sem fio, sistemas de radar, sensoriamento remoto ambiental e sistemas médicos (POZAR, 2012). No próximo tópico uma breve abordagem sobre os conceitos de ressoadores dielétricos atuando como antenas ressoantes.

2.5 Antenas

Nos últimos anos, vem crescendo a tecnologia de telecomunicação no mundo, com a recente revolução nos sistemas de comunicação por telefone móvel e satélite fez aumentar a necessidade de utilizar antenas de alto desempenho, um dispositivo que possa transmitir e receber cada vez mais rápidas as informações, com isso o desenvolvimento de novos tipos de antenas vem aumentando. As antenas ressoadoras dielétricas possuem características interessantes que atendem várias necessidades especialmente em dispositivos de comunicação sem fio.

As antenas são dispositivos que convertem as ondas que se propagam em uma linha de transmissão para o espaço livre (transmissão) ou o processo inverso (recepção) (BALANIS, 2005; CHANG, 2000; MILLIGAN, 2005). Simplificando, a antena é um meio de transmissão intermediário entre o espaço livre e um guia de onda (Figura 14). Onde (1) representa a fonte, (2) a linha de transmissão (guia de onda), (3) antena corneta e (4) representação a onda sendo radiada para o espaço livre.

Figura 14 – Guia de transmissão da onda para o espaço livre.



Fonte: (BALANIS, 2005).

Alguns parâmetros de antenas são utilizados para o desenvolvimento desse trabalho, segundo Balanis (2005, p. 27) e Milligan (2005, p. 20) destacam algumas características de uma antena para análise do seu desempenho, entre elas temos:

- a) A intensidade da radiação, é a potência irradiada por unidade de ângulo sólido. É representado por U que é a intensidade de radiação (W/Sr). Esse é um parâmetro de campo distante, que pode ser encontrado de acordo com a equação:

$$U = r^2 \cdot W_{\text{rad}} \quad (2.33)$$

Onde W_{rad} é a densidade de potência associada a parte real do campo eletromagnético da antena e r é distância até a antena;

- b) Diagrama de radiação, sendo uma função matemática ou representação gráfica das propriedades de irradiação de uma antena em função das coordenadas espaciais;

- c) Diretividade definida como a razão entre a intensidade de radiação em uma dada direção da antena e a intensidade de radiação média:

$$D = \frac{U}{U_0} = 4\pi \cdot \frac{U}{P_{\text{rad}}} \quad (2.34)$$

Onde U representa a intensidade de radiação (W/Sr), U_0 é a intensidade de irradiação de uma fonte isotrópica (W/Sr) e P_{rad} é a potência total irradiada (W);

- d) Eficiência total da antena (e_t) estabelecida como o produto entre a eficiência de reflexão (e_r), que está relacionado com o descasamento de impedância entre a linha de transmissão e a antena; eficiência condutiva (e_c), que se refere às perdas ôhmicas

em materiais condutores; eficiência dielétrica (e_d), que se refere às perdas ôhmicas em materiais dielétricos. A eficiência total (e_t) é o produto destas três eficiências primeiras, ou seja:

$$e_t = e_r.(e_c.e_d) = (1 - |\Gamma|^2) e_{cd} \quad (2.35)$$

Onde Γ é o coeficiente de reflexão de entrada dos terminais da antena e e_{cd} é o produto entre a eficiência condutiva (e_c) e a eficiência dielétrica (e_d).

- e) Ganho é a razão entre a intensidade de irradiação, em uma dada direção, e a intensidade de irradiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse irradiada isotropicamente;

$$G = \frac{4\pi(U(\theta,\varphi))}{P_e} \quad (2.36)$$

- f) Largura de Banda é a faixa de frequência na qual o desempenho da antena, referindo a algumas características, atende um padrão especificado.
- g) A Polarização se refere à orientação física da onda eletromagnética irradiada em uma determinada direção, se a direção não for especificada, a polarização na direção de ganho máximo é considerada.

Com modernização dos modelos de antenas, os materiais dielétricos vêm ganhando notoriedade em vários campos da nossa sociedade com uma vasta gama de aplicações de comunicações terrestres e via satélite, onde surge o aumento dos estudos sobre ressoadores dielétricos.

2.5.1 Antena ressoadora dielétrica

Os ressoadores dielétricos (RD) são habitualmente usados em circuitos de micro-ondas como osciladores e filtros (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; LUK; LEUNG, 2003; QUAN *et al.*, 2017; SEBASTIAN, 2008). Os RD possuem alto valor de permissividade relativa, além de apresentar geralmente um fator de qualidade (Q) variando entre 50 e 500, mas pode alcançar um valor 10000 (LUK; LEUNG, 2003). Esses ressoadores dielétricos são dispositivos fabricados com material cerâmico e possuem uma aplicabilidade em sistemas de telecomunicação sem fio.

Em 1983 foi aceito para publicação um artigo produzido por S.A. Long, onde era estudado o uso de um ressoador dielétrico como uma antena ressonante (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983), esse trabalho publicado deu início a utilização de RD como antenas ressoadoras dielétricas (ARD).

As ARDs possuem como vantagem a sua versatilidade no desenvolvimento de diversos modelos que proporcionam uma ampla gama de aplicações (PETOSA, 2007), não possui perdas associadas a condução elétrica e boa eficiência de radiação por conta da ausência de materiais metálicos. Em geral, as antenas são dispositivos constituídos de material metálico, por esse motivo as antenas metálicas têm perdas de condução e radiação associada a estrutura da antena (BALANIS, 2005; CHANG, 2000).

A ARD possui como características que se destaca para aplicações devido (PETOSA, 2007):

- a) Possui uma geometria simples (cilíndrica, esférica, retangular, anel cilíndrico, triangular), fácil fabricação e apresenta baixo custo;
- b) São compactadas para aplicação em altas frequências;
- c) Dimensão proporcional ao comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância (f_r) e da permissividade dielétrica do material (ϵ_r) que compõe a ARD.
- d) Possui constantes dielétricas ϵ_r maiores que 10, que possibilita a miniaturização e o controle das larguras de banda.
- e) Não apresentam perdas por condução e com isso, possuem grande eficiência de radiação.
- f) Materiais de baixa perda dielétrica, provendo altos fatores de qualidade.
- g) O mecanismo de excitação é simples, fácil de manipular e flexível.
- h) Para cada geometria do ressoador, permite diferentes padrões de radiação de campo distante ajustando o modo de ressonância excitado.
- i) Permite uma operação mais estável do dispositivo, devido a coeficientes de temperatura próximos de zero;

A fabricação das ARDs com diferentes tipos de materiais e diferentes formas geométricas (Figura 15), as principais são as cilíndricas (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983), retangulares (MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e hemisférica (MCALLISTER; LONG, 1984), outros formatos também foram estudados como a triangular (ITTIPIBOON *et al.*, 1993), esférica (LEUNG; LUK; YUNG, 1994) e anel-cilíndrico (MONGIA *et al.*, 1993). O trabalho de Mongia (1994, p. 230) aponta com base na revisão bibliográfica apresentada, que a forma cilíndrica foi a mais popular para aplicações práticas como antenas.

Figura 15 – Formas geométricas para as DRA.

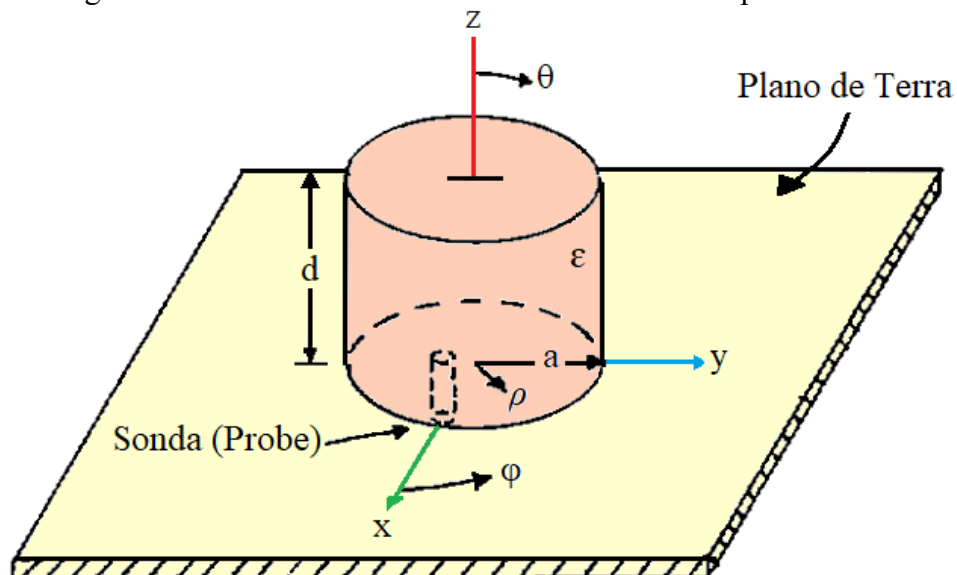


Fonte: (LUK; LEUNG, 2003).

2.5.1.1 Antena ressoadora dielétrica cilíndrica

Para um estudo simples de uma ARD cilíndrica, é utilizado como exemplo a Figura 16, onde é usado um cilindro de altura h e raio a , essa geometria permite a propagação dos modos TE e TM, além do modo híbrido (HEM), que depende do ângulo φ .

Figura 16 – Diagrama de uma antena ressoadora cilíndrica sobre o plano de Terra.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Para o estudo de uma antena ressoadora dielétrica, é utilizado um ressoador dielétrico para representar uma cavidade cilíndrica, com o seu volume preenchido por material dielétrico.

Independente do formato, as ARD operam em seus modos fundamentais irradiando como dipolo (LUK; LEUNG, 2003).

Em uma cavidade cilíndrica, as equações de Maxwell são simplificadas considerando os modos de propagação de um guia de onda circular. Geralmente, os modos utilizados para aplicações em que o ressoador como elemento radiante são os modos $TE_{01\delta}$, $TM_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ (PETOSA, 2007), onde o primeiro índice (0 ou n) indica a variação ao longo da direção azimutal $\cos(n\varphi)$ ou $\sin(n\varphi)$, o índice m (1, 2, 3,...) está relacionado com a variação na direção radial e o índice p (0, 1, 2, 3, ...) diz respeito à variação dos campos ao longo da direção z (SALES, 2016).

Utilizando o modelo de cavidade ressoante em coordenadas cilíndricas, assumindo que as condições de contorno são paredes perfeitamente magnética e temporariamente ignorando a sonda de alimentação, é possível obter para uma ARD cilíndrica de raio a e altura h, uma solução aproximada para os campos dentro do ressoador, para os modos TE e TM na direção z, de acordo com as equações 2.38a e 2.38b (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983; LUK; LEUNG, 2003).

$$\Psi_{TE_{nmp}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TE} \cdot \rho}{a} \right) \left\{ \begin{matrix} \sin(n\varphi) \\ \cos(n\varphi) \end{matrix} \right\} \sin \left[\frac{(2m+1) \cdot \pi \cdot z}{2 \cdot d} \right] \quad (2.37a)$$

$$\Psi_{TM_{nmp}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TM} \cdot \rho}{a} \right) \left\{ \begin{matrix} \sin(n\varphi) \\ \cos(n\varphi) \end{matrix} \right\} \cos \left[\frac{(2m+1) \cdot \pi \cdot z}{2 \cdot d} \right] \quad (2.37b)$$

Os índices subscritos em cada modo (TE_{nmp}) e (TM_{nmp}) se referem às variações do campo nas direções azimutal ($n = \varphi$), radial ($p = \rho$) e axial ($m = z$). J_n é a função de Bessel de ordem n de primeira ordem, onde $J_n(X_{np}^{TE}) = 0$, $J_n(X_{np}^{TM}) = 0$. A escolha de $\sin(n\varphi)$ e $\cos(n\varphi)$ depende da posição de alimentação.

A equação de separação é definida como:

$$k_r^2 + k_z^2 = \varepsilon_r \left(\frac{2\pi \cdot f}{c} \right)^2 \quad (2.38a)$$

Os termos k_r e k_z são os números de onda dentro do ressoador nas direções r e z, respectivamente, f é a frequência de ressonância e c a velocidade da luz. Os números de onda, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, são:

$$k_r = \frac{1}{a} \left\{ \begin{matrix} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{matrix} \right\}, \quad (2.38b)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d} \quad (2.38c)$$

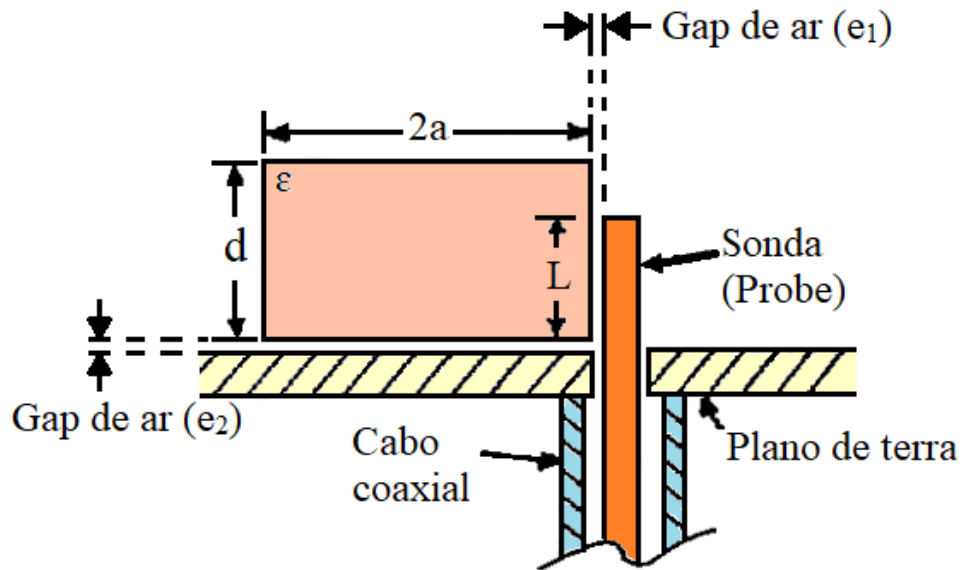
Substituindo as Equações 2.39b e 2.39c na Equação 2.39a, é obtido a frequência de ressonância, definida como:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\epsilon \mu}} \sqrt{\left\{ \begin{matrix} X_{np}^{TE^2} \\ X_{np}^{TM^2} \end{matrix} \right\} + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m + 1) \right]^2} \quad (2.39)$$

Com essa pequena análise, é possível perceber que o ressonador dielétrico cilíndrico oferece um controle da frequência de ressonância com boa precisão devido às dimensões de altura h e o raio a da peça, onde a permissividade e permeabilidade são características do material em análise.

Para a excitação da amostra, às ARDs possui alguns mecanismos como abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar, etc. (OLIVEIRA, 2019). Dependendo da posição da solda, diferentes modos de ressonância podem ser empregados na excitação. O presente trabalho é realizado como o método de excitação por sonda coaxial (Figura 17).

Figura 17 – Esquema de alimentação para uma antena ressoadora cilíndrica.



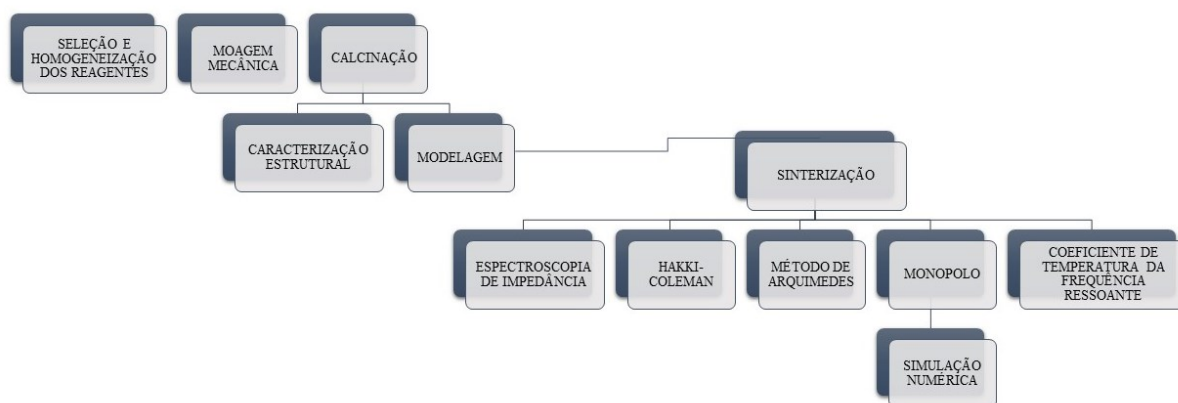
Fonte: Próprio autor, 2022.

No capítulo seguinte serão apresentados os métodos e técnicas para a realização desta pesquisa.

3 MÉTODOS

Neste capítulo é descrito quais os métodos utilizados para o desenvolvimento da dissertação. Em primeiro momento, será abordado o método de preparação das amostras investigadas, na sequência é demonstrado o processo de caracterização estrutural desses materiais desenvolvidos. Por fim, nos tópicos seguintes são abordados os ensaios experimentais que as cerâmicas são submetidas. A Figura 18 apresenta um fluxograma do Capítulo 3.

Figura 18 – Fluxograma do Capítulo 3.



Fonte: Próprio autor, 2022.

3.1 Preparação das amostras cerâmicas

O material cerâmico Niobato de Zinco (ZnNb_2O_6 – ZNO) estudado foi obtido pelo método de reação do estado sólido também conhecido como método cerâmico convencional (RAO, 1993). Para a obtenção da fase cerâmica do niobato de zinco foi utilizado, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o óxido de zinco (ZnO), com pureza de 99,9% da empresa VETEC, os óxidos foram pesados seguindo a estequiometria reacional. No processo cerâmico avançado, é feito a seleção e homogeneização dos reagentes, além do tratamento térmico para síntese de nova fase (FREITAS, 2012).

O método de reação do estado sólido é realizado a altas temperaturas, porque, caso contrário, a cinética seria muito lenta, e em processos lentos geralmente temos custos maiores (CARTER; NORTON, 2007). O procedimento térmico é realizado por fornos resistivos, que possui temperaturas geralmente superiores a 1000 °C.

Para acelerar o processo de reação síntese em altas temperaturas, é feito o processo de moagem mecânica dos reagentes antes do tratamento térmico (CARTER; NORTON, 2007).

Nesta etapa, as matérias-primas são misturadas e sofrem redução de tamanho do grão a partir da moagem mecânica. Nesta operação, podem ser utilizados moinhos de bolas planetários.

O processo de preparação das amostras é iniciado com a pesagem dos materiais, logo depois, é feita a mistura dos óxidos realizado o processo de moagem mecânica para homogeneização dos materiais. No processo de moagem é feita a eliminação de agregados e/ou redução do tamanho dos grãos (MOULSON; HERBERT, 2003).

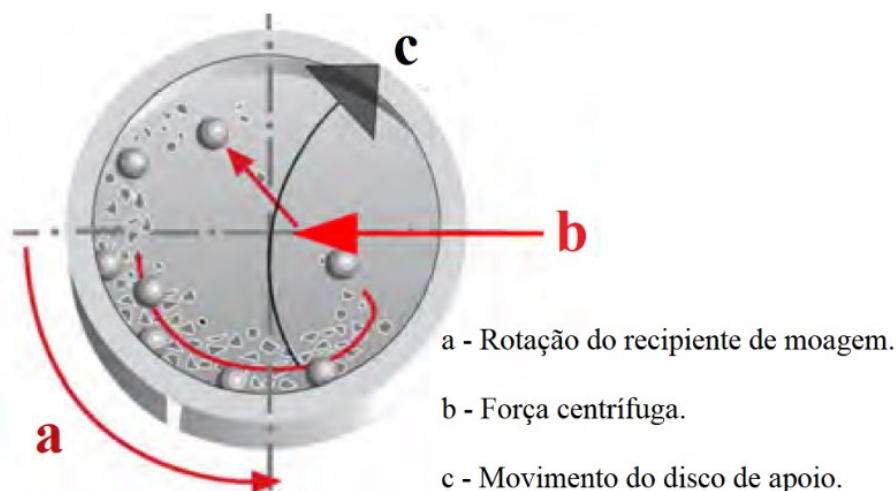
Para a moagem mecânica, podem ser utilizados moinhos de bolas planetárias (Figura 19), para isso, a matéria-prima é inserida dentro de um recipiente junto com esferas (zircônia, alumina, etc.), em seguida o recipiente é colocado dentro do reator do moinho. As esferas são colocadas em conjunto com material dentro do recipiente para ajuda no processo de redução do tamanho dos grãos. Os moinhos planetários têm esse nome por realizar movimentos de rotação e translação dos recipientes de moagem, semelhante ao de um sistema planetário, com esse movimento o material é moído devido as colisões com as esferas. O recipiente de moagem é montado sobre um disco móvel, fazendo com que gire em torno de seu próprio eixo. Sobre as esferas e os materiais inseridos nos reatores durante esse processo de moagem, agem forças centrífugas originadas da rotação do recipiente sobre seu próprio eixo (e translação em relação ao suporte), e, ainda, devido à rotação (sobre seu próprio eixo) do suporte que o sustenta (Figura 20). A moagem também auxilia na redução de energia entre os óxidos, fazendo com que a energia requerida na reação completa da mistura dos pós no processo de calcinação seja menor (MOULSON; HERBERT, 2003; RAHAMAN, 2003).

Figura 19 – Moinho do tipo planetário da marca Fritsch.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 20 – Movimento do recipiente durante a moagem mecânica.



Fonte: (FRITSCH GMBH, 2005).

Com o fim da moagem mecânica de alta energia, o pó resultante do processo é movido para um cadinho de porcelana e levado ao forno resistivo com a temperatura adequada para a calcinação. Geralmente, altas temperaturas são requeridas para que a reação completa da mistura dos pós ocorra. O forno resistivo (Figura 21) fornece a energia necessária para que a reação de estado sólido aconteça. A calcinação é um tratamento térmico prévio a sinterização, realizada com temperatura mais baixas ao comparar com a temperatura de sinterização. A calcinação faz com que os constituintes interajam por interdifusão de seus íons e alguns gradiente químicos, que ajudam no processo de sinterização a fim de obter um corpo homogêneo e consistente (MOULSON; HERBERT, 2003). Ao final da calcinação obteve-se o pó da matriz cerâmica niobato de zinco (ZnNb_2O_6).



Os óxidos foram moídos por 6h, em moinho do tipo planetário com bolas de zircônia (ZrO_2), e calcinados à 1050°C por 4h obtendo o pó da matriz cerâmica do niobato de zinco (ZNO). A partir desta fase, é iniciado a moldagem dos materiais na forma de pastilhas e cilindros cerâmicos. Os pós de ZNO são colocados em formas metálicas junto com o aglutinante. O pó calcinado é incorporado com um aglutinante, que tem como objetivo facilitar o manuseio e ter uma maior conformação da peça, facilitando a retirada da amostra após a prensagem e durante a sinterização (RAHAMAN, 2003). O aglutinante utilizado foi álcool polivinílico (PVA), diluído 10% em volume. A escolha do PVA é feita por conta da possibilidade de sua eliminação durante o processo de sinterização dos materiais. O material aglutinante será eliminado durante o processo de sinterização (MOULSON; HERBERT, 2003).

Além do aglutinante, é acrescentado um novo óxido. A inserção deste óxido é feita com o objetivo de produzir um novo compósito e analisar as variações nas propriedades estruturais e dielétricas das cerâmicas, além de teste de medidas dielétricas em radiofrequência (RF) e micro-ondas (MO) e ensaios como ressoadores dielétricos. O aditivo empregado será o dióxido de titânio (TiO_2). Os compósitos foram produzidos adicionando TiO_2 na relação molar de 0%, 5%, 10%, 15%.

Figura 21 – Forno Resistivo da marca JUNG.



Fonte: Próprio autor, 2022.

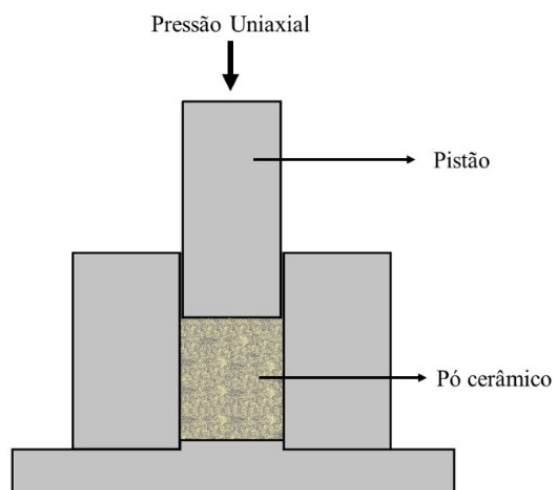
O processo seguinte é a conformação mecânica, onde é realizada modelagem das amostras utilizando compressão uniaxial. Para a modelagem das amostras o pó calcinado é colocado dentro do molde e o pistão é pressionado, pela prensa, contra o pó (Figura 22). Depois que a pressão é retirada, a peça é removida da cavidade na forma desejada (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; MOULSON; HERBERT, 2003). As amostras são moldadas em formato cilíndricos, com dimensões em torno de 13,0 mm de diâmetro e 6,5 mm de altura. Para a produção das peças foi utilizado fôrma metálica e aplicado sobre o pó pressão uniaxial de 98MPa por 5 minutos.

Com as peças modeladas, é iniciado o processo de sinterização. A sinterização possibilita a obtenção de um corpo denso por meio de um processo de aquecimento. Sinterização é uma técnica de processamento utilizada para produzir materiais com alta densidade através da aplicação de energia térmica (KANG, 2005).

Depois da prensagem, muitas das partículas entram em contato umas com as outras. No processo de sinterização, os grãos tendem a se aproximar formando uma conexão ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes. Estas mudanças ocorrem através da união das

partículas do pó em uma massa mais densa, assim, os poros tendem a ficarem cada vez menores e mais esféricos (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Figura 22 – Representação esquemática de um molde utilizada para prensagem uniaxial.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Com o fim da sinterização, a peça torna-se mais densa e homogênea. O processo de sinterização foi realizado a temperatura de 1150 °C. As propriedades do material são basicamente controladas pela composição, mas também serão afetadas pelo tamanho e porosidade dos grãos da cerâmica sinterizada (MOULSON; HERBERT, 2003), (ZHANG *et al.*, 2003), os resultados obtidos pela rota convencional de estado sólido serão discutidos no Capítulo 4.

3.2 Caracterização da amostra

Com o fim do processo de calcinação, uma parte da amostra do pó ZNO é retirada para adição de dióxido de titânio (TiO₂). A adição molar de TiO₂ ocorre na quantidade de 5%, 10% e 15% com o ZNO, assim é obtido os compósitos ZNO5 (5% de TiO₂), ZNO10 (10% de TiO₂) e ZNO15 (15% de TiO₂). Com isso, os pós dos compósitos ZNO, ZNO5, ZNO10 e ZNO15 são utilizados para o estudo da confirmação da formação da fase niobato de zinco, utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX) tendo como a fonte de radiação o CuK α ($\lambda = 1,789010$), sobre a faixa angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com geometria parafocal Bragg-Brentano, com um passo de 0,02° e velocidade angular do feixe igual a 0,5°/min em modo contínuo.

A determinação da estrutura cristalina é feita utilizando a difração de raio-X (DRX). A técnica de Difração de Raios-X utiliza o fenômeno da difração de feixes de raios-X de alta

energia para identificar as fases presentes em amostras de materiais cristalinas ou amorfos. Os feixes de raio-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda na ordem de 1Å. A difração é representada pela interação do feixe incidente de raio-X com os elétrons que constituem o material ocasionando um espalhamento coerente (Figura 23). A interação de ondas com estruturas periódicas produz efeitos de difração se o comprimento de onda e a periodicidade dos cristais forem de magnitude semelhante (STANJEK; HÄUSLER, 2004).

Os raios-X são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados para se concentrar e por fim direcionados para a amostra. O feixe de raios-X incidente no cristal são espalhados em todas as direções pela estrutura cristalina. Esse processo de espalhamento e interferência é uma forma de difração. Esses espalhamentos em determinadas direções gera uma interferência construtiva, resultando em máximos de intensidade; em outras direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva quando as condições satisfazem a Lei de Bragg (TIPLER; LLELLYN, 2012).

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (3.2)$$

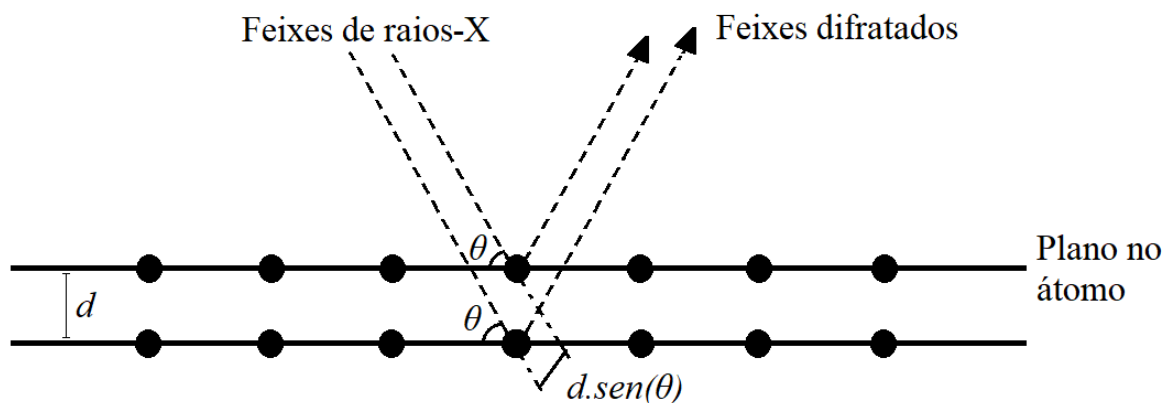
Nesta equação, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é distância entre os planos de átomos e θ é o ângulo de Bragg. Onde n é a ordem de difração, em geral, e considerado apenas a primeira condição da interferência construtiva ($n = 1$).

Essa lei demonstra o processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem mudanças de comprimento de onda, relacionando o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espaçamento da rede em uma amostra cristalina. As ondas difratadas por átomos vizinhos estão em fase, portanto, interferem construtivamente, independentemente do comprimento de onda, se o ângulo de difração for igual ao ângulo de incidência (TIPLER; LLELLYN, 2012).

O feixe difratado é captado por um detector chamado de difratômetro, o instrumento faz a medição de acordo com um arranjo das ondas incidentes. O resultado dessa análise é demonstrado em forma gráfica, conhecido como o difratograma, este relaciona os picos de intensidade com intervalos de ângulo 2θ . As alturas dos picos estão associadas às intensidades dos efeitos da difração. Os resultados são interpretados por comparação entre estruturas conhecidas e previamente analisadas contidas em bancos de dados. Esse padrão de difração é único para cada categoria de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a composição de

materiais através da difração de raios-x (STANJEK; HÄUSLER, 2004). Esse procedimento é determinado como caracterização por difração de raios-x.

Figura 23 – Geometria da lei de Bragg para a difração de raios-X.



Fonte: Próprio autor, 2022.

O modelo do difratômetro usado é composto por um monocromador, um tubo convencional de Raios-X com alvo de cobre ajustado para operar com 40 kV e 45 mA, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção, onde todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

Para a verificação de fases das amostras foi utilizada o *software Philips X'Pert HighScore*, este *software* usa um conjunto com o banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (JCPDS) e do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), com esses bancos de dados, foi possível comparar os difratogramas obtidos com padrões difratométricos das fases individuais das amostras. Os resultados do DRX obtidos pelo *X'Pert HighScore*, são comparados com referências cristalográficas e refinados pelo método de Rietveld.

Além de usar a difração de raios-X para determinar quais os diferentes minerais que uma amostra pode conter, também é possível definir as concentrações relativas de minerais individuais através do refinamento Rietveld (STANJEK; HÄUSLER, 2004). Para uma análise mais profunda de propriedades estruturais é utilizado o método de refinamento Rietveld (SUJIONO *et al.*, 2021). O método de Rietveld é utilizado para refinar o perfil experimental para o mais próximo a um perfil teórico. Essa técnica adequa o difratograma a um padrão já existente de difratograma do material estudado, buscando extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

Os dados teóricos do difratograma são refinados com o objetivo de se aproximar o máximo possível do difratograma da literatura. Os parâmetros refinados representam a melhor

solução para o refinamento, aproximando-se o máximo possível da estrutura real, em determinação quantitativa de fases de espécies submetidas à difração de raios-X (OLIVEIRA, 2015b). Para isso, é utilizado o método de mínimos quadrados, que busca encontrar o melhor ajuste entre os dados de difração de pó e os dados do padrão de cálculo baseado nos modelos refinados (SUJIONO *et al.*, 2021).

O método de mínimos quadrados emprega alguns parâmetros de confiabilidade como o R_{wp} que é o erro residual dos pesos (*weighted residual error*), além deles têm o parâmetro da estatística de Durbin-Watson (d_{dw}) e o fator de qualidade de refinamento χ^2 ou S (*quality factor goodness of fit*).

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (3.3)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{n-p}} \quad (3.4)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (3.5)$$

O R_{wp} indica o quanto o conjunto de parâmetros atual é capaz de simular um padrão medido. O w_i é o peso de dada intensidade dado por ($w_i = 1 / y_i^{obs}$), y_i^{obs} é a intensidade observada e y_i^{calc} é a intensidade calculada. R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . O termo n é o número de pontos usados no refinamento e p é o número de parâmetros utilizados. O valor χ^2 é considerado satisfatório quando abaixo de 1,5.

O valor do d_{dw} mostra a coerência do refinamento, ou seja, a correlação serial do refinamento, sendo que valores próximos a 2,0 (dois) indicam bons resultados de refinamento. O parâmetro de estatística de Durbin-Watson indica a existência de correlação serial entre resíduos adjacentes obtidos pelo método dos mínimos quadrados utilizado no refinamento (CASTRO, 2014).

$$d_{dw} = \frac{\sum_{i=2}^n (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2} \quad (3.6a)$$

$$\Delta y_i = y_i^{obs} - y_i^{calc} \quad (3.6b)$$

Durante o refinamento, é essencial que sejam observadas as diferenças entre os padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de linha de base e também irregularidades da função perfil de pico.

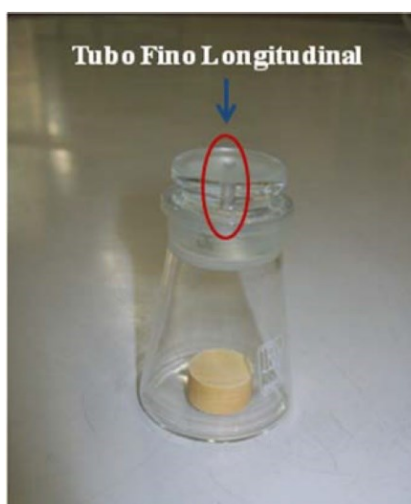
Os parâmetros instrumentais e estruturais para o refinamento são identificados pelo banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) empregando os difratogramas obtidos pelo programa *X'Pert HighScore Plus* utilizado para identificação de fases. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld, utilizando o programa GSAS, para o cálculo da concentração das fases e os parâmetros de rede do material. A utilização do refinamento Rietveld se dá pela extração dos parâmetros estruturais das amostras, bem como confirmar a obtenção das fases cristalinas estudadas nesse trabalho.

3.3 Método de Arquimedes

A determinação da densidade experimental e a porosidade da amostra são obtidas utilizando o método de Arquimedes. Esse método é empregado para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas e comparar os valores de densidade obtidos com os resultados teóricos. O ensaio para a determinação da densidade experimental é realizado com o auxílio de um picnômetro.

O picnômetro é um recipiente de vidro construído com a finalidade de manter invariável o volume do fluido contido no mesmo (Figura 24). Possui uma abertura superior e uma tampa para a vedação, a tampa possui uma perfuração central na forma de um fino tubo longitudinal, este furo visa a determinação da densidade relativa das amostras.

Figura 24 – Picnômetro com uma amostra.



Fonte: (FERNANDES, 2012).

Com o picnômetro é possível determinar o volume deslocado de água causada pela inserção da amostra. Utilizando o princípio de Arquimedes, podemos definir que o volume da amostra seca (V_s) (pesada após a sinterização) é igual ao volume da água deslocada (V_a).

$$V_s = V_a' \quad (3.7)$$

Matematicamente, a densidade é a razão entre a massa de uma substância (m) e o seu volume (V) (ATKINS; DE PAULA; KEELER, 2018). Como isso, a equação para o cálculo da densidade de amostra com qualquer geometria é dada por:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s}; \rho_a' = \frac{m_a'}{V_a'} \quad (3.8a)$$

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_a'}{m_a'} = \frac{m_s \cdot \rho_a'}{m_u - m_{apa}} \quad (3.8b)$$

Onde m_a' é a massa da água, m_u é a massa úmida da amostra (amostra + água) e m_{apa} é a massa aparente da amostra. O termo ρ_s e ρ_a' são respectivamente densidade do sólido e densidade da água.

O experimento é realizado com água destilada, a massa do sólido seco (m_s) é determinada utilizando uma balança analítica de precisão, a massa úmida é obtida ao colocar a amostra seca submersa em água destilada por 24 horas, se a peça possuir espaços vazios contínuos, a água irá preencher esses poros. A massa aparente úmida é encontrada ao colocar as amostras dentro do picnômetro.

3.4 Espectroscopia de impedância

Para o estudo das propriedades dielétricas do material na região de radiofrequência é utilizada a espectroscopia de impedâncias, método esse apresentado no Tópico 2.3. A espectroscopia de impedâncias pode ser automatizada controlando, por exemplo, a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização e a precisão de medida (MOULSON; HERBERT, 2003). As amostras são submetidas a experimentos com variações de tensões e correntes alternadas, a amplitude e o deslocamento de fase, ou seja, as componentes real e imaginária da impedância, utilizando circuitos equivalentes (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

3.4.1 Caracterização dielétrica - análise em Radiofrequência (RF)

A resposta dielétrica do composto $ZnNb_2O_6$ com dopagem de dióxido de titânio (TiO_2) são investigadas em uma ampla faixa de frequência. Os ressoadores cerâmicos são submetidos a uma variação de temperatura (340 °C a 460 °C) e frequência (1Hz a 1MHz), e o comportamento das amostras são examinados utilizando o analisador de impedância *Solartron*

modelo *SII260*. Os dados fornecidos por este experimento são obtidos utilizando o programa *Impedbeta* do *Solartron*.

As amostras, antes de serem analisada pelo analisador de impedância, passam por um processo de polimento na sua superfície deixando-as lisas e uniformes, isso é feito com o objetivo de ajustar as dimensões da amostra para as medições. Após o lixamento da peça, uma tinta condutora a base de prata é utilizada na amostra para fixação e contato com os eletrodos do equipamento. O processo de cura da tinta condutora levou aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente.

A partir das medidas com o analisador de impedância, as propriedades dielétricas obtidas serão: a capacitância, tangente de perda dielétrica ($tg \delta$), condutividade AC, impedância real e impedância imaginária, utilizando os fatores geométricos da amostra cerâmica. A permissividade dielétrica é obtida a partir da capacitância e as dimensões da amostra. Onde esses parâmetros são apresentados no Capítulo 2.

Pela análise da capacitância, é obtido o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), com o TCC podemos verificar a estabilidade térmica do material com a variação de temperatura, onde os valores ideais são os próximos de zero (MOULSON; HERBERT, 2003). O coeficiente é calculado seguindo a Equação 3.9, em que C_{T1} capacitância obtida na temperatura inicial $T1$ (30 °C) e C_{T2} capacitância obtida na temperatura $T2$ (100 °C)

$$TCC = \frac{(C_{T2} - C_{T1})}{C_{T1}(T2 - T1)} \quad (3.9)$$

3.4.2 Caracterização dielétrica - análise dielétrica em Micro-ondas (MO)

Para realização da caracterização dielétrica na faixa das micro-ondas, será empregado o método de Hakki-Coleman. Este método utiliza uma amostra de formato cilíndrico posicionada entre duas placas de cobre, que permite a verificação da propagação de vários modos TE e TM, sendo o modo TE_{011} geralmente utilizado por sua fácil identificação. Uma melhor explicação desses modos de propagação pode ser encontrada no Tópico 2.2.3.1.

Este método de medição de ressonância foi introduzido por Hakki e Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960). O método de Hakki-Coleman foi empregado no estudo do material na faixa de micro-ondas, que consiste em um material dielétrico posto entre duas placas condutoras paralelas que são matematicamente infinitas, considerando que o diâmetro das placas condutoras é muito maior que o diâmetro da peça cerâmica (SEBASTIAN, 2008). O método tem por objetivo investigar a constante dielétrica, o fator de qualidade e a perda dielétrica.

No aparato, simulamos a condição em que, a onda eletromagnética se propaga apenas na amostra, possibilitando o armazenamento de energia. Na parede metálica, temos a condição de curto circuito, o campo se torna zero próximo à parede metálica e a energia desaparece nos gaps de ar (SEBASTIAN, 2008). Para a medição da permissividade, são determinadas duas ou mais frequências de modo TE ressonante, enquanto para a medição da permeabilidade, são determinadas duas ou mais frequências de modo TM ressonante.

No método Hakki e Coleman (1960), muitos modos são possíveis nesse experimento, para este ensaio é utilizado um modo que não altera as propriedades de ressonância do ressoador. A utilização do modo TE_{011} , se dá por possibilitar essas condições. O modo TE_{011} é usado para as medições, uma vez que este modo se propaga na amostra, mas é evanescente fora do ressoador dielétrico (SEBASTIAN, 2008). O modo TE_{011} é amplamente usado na caracterização das propriedades dos materiais, já que as propriedades ressoantes permanecem inalteradas caso haja gaps de ar entre o dielétrico e as placas condutoras (CHEN *et al.*, 2004).

As peças cerâmicas cilíndricas são desenvolvidas com dimensões específicas, por conta de o método Hakki Coleman necessitar da razão entre diâmetro e altura na proporção 2:1, com isso, as amostras cilíndricas possuem dimensões próximas de 13 mm de diâmetro e 6,5 mm de altura.

A montagem experimental é feita utilizando um analisador de rede *PNA da Agilent Technologies*, modelo N5230A, com operação de frequência na faixa de 10 MHz a 20 GHz. A amostra é alimentada por cabos coaxiais, modelo 400C, com 9 mm de comprimento, os cabos são conectados com o analisador de rede por conectores SMA. O analisador possui duas portas de conexão, na porta 1 está configurado para o parâmetro S_{11} e na porta 2 está configurado para o parâmetro S_{21} . As duas placas condutoras em paralelo são constituídas de aço e revestidas com prata, ambas possuem 38 mm de raio por 6,4 mm de altura, a sonda é colocada o mais próximo possível do ressoador dielétrico, fornecendo um ótimo acoplamento.

A frequência de início, frequência de parada e número de pontos são então definidos no analisador de rede (SEBASTIAN, 2008). Quando as frequências produzidas pelo analisador de rede coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra, sinais em micro-ondas são transmitidos e, desta forma, a amostra passa a ser chamada de ressoador dielétrico (RD) (CASTRO, 2014).

O analisador de rede recebe os dados da peça cerâmica, faz a análise das informações obtidas utilizando o *Software Courtney da Damaskos, Inc.*, e determina o valor da

permissividade dielétrica (ϵ), tangente de perda dielétrica ($\text{tg}(\delta)$), fator de qualidade do material (Q) e as frequências dos modos TE_{011} de cada amostra.

3.4.3 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)

Para análise da estabilidade térmica do ressoador dielétrico, de acordo com deslocamento da frequência de ressonância com a variação de temperatura, é utilizado o coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f). Esse coeficiente é um fator importante para uma antena, pois em dispositivos eletrônicos, o rendimento se torna melhor quando se tem valores de τ_f próximos de zero.

Um ressoador dielétrico, quando submetido à mudança de temperatura, pode alterar sua frequência de ressonância. Uma variação pequena da temperatura, pode causar um grande aumento do módulo do coeficiente (τ_f) dependendo do material utilizado, essa mudança provoca uma modificação do comportamento da antena.

Os dispositivos eletrônicos como os ressoadores, atuam em uma faixa de frequência de operação, por esse motivo, ao desenvolver um ressoador dielétrico é necessário um coeficiente de temperatura da frequência de ressonância próximo de zero, pois, um τ_f com valor alto pode levar o dispositivo a um mau funcionamento, causando uma imprecisão operacional.

Para determinar o coeficiente de temperatura, o ressoador dielétrico é colocado sobre uma placa metálica, com uma solda de alimentação o centro, esta placa será para a peça o plano de terra. A medida é realizada aproximando a amostra da sonda de alimentação, para a obtenção da ressonância. Um forno é acoplado para fazer o aquecimento da amostra, possibilitando acompanhar o deslocamento da frequência do modo $\text{HE}_{11\delta}$ com o aumento da temperatura (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

As alterações da frequência com o aquecimento no modo de reflexão são observadas usando um analisador de rede quando a temperatura está estável. A variação da frequência de ressonância é traçada como uma função da temperatura. As medições do τ_f foram realizadas no intervalo que varia de 25 a 80 °C.

3.5 Análise de antena ressoadora dielétrica

Para análise de antena ressoadora dielétrica é utilizado o método do monopolo. Essa técnica utiliza um plano aterrado que possui sonda (“*probe*”) no seu centro, que será conectado em um analisador de rede por um cabo coaxial. O analisador de rede irá excitar as amostras cilíndricas com modos eletromagnéticos ($\text{HE}_{11\delta}$).

A montagem experimental é feita utilizando um analisador de rede PNA da Agilent Technologies, modelo N5230A, com operação de frequência na faixa de 10 MHz a 20 GHz, acoplado em um plano de terra. A solda está localizada ao longo do eixo z, no centro dos planos x e y, e será alimentada pelo analisador de rede. Uma exemplificação desse modelo pode ser vista na Figura 17.

O ensaio é realizado variando a distância entre o ressoador dielétrico e a sonda (*probe*), é realizado um ajuste manual de posição da amostra em torno do *probe*, buscando um ponto que pode indicar um casamento de impedância entre o excitador e o ressoador, observando a indicação da menor perda de retorno. Desprezamos possíveis gaps de ar entre o plano de terra e o ressoador, assim como a ponta de prova do cabo coaxial da amostra.

Usando o raio, a altura e a permissividade relativa dos ressoadores dielétricos, obtemos as medidas experimentais de impedância e perda de retorno para cada amostra. Os dados obtidos de perda de retorno são necessários para determinar qual a quantidade de energia fornecida a amostra é mandada de volta para o analisador de rede, e a quantidade de energia o ressoador dielétrico consegue transmitir. Valores de perda de retorno, próximos de 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida à fonte (BALANIS, 2005; LUK; LEUNG, 2003). Com a análise da perda de retorno, conseguimos demonstrar a capacidade de o ressoador dielétrico atuar como transmissor. A impedância é utilizada para analisar o acoplamento da amostra com a linha de transmissão.

Ao fazer a comparação gráfica da perda de retorno pelo aumento da frequência, observamos o ponto em que a perda de retorno é mínima, esse ponto indica a frequência de ressonância (f_r) da amostra, indicando o casamento de impedância entre a peça cerâmica com o excitador, isso significa que nesse momento em que o ressoador dielétrico consegue transmitir energia com o mínimo de perdas que voltam para o alimentador, configurando a amostra com uma antena ressoadora dielétrica. Todas as amostras são submetidas pelo ensaio do monopolo, e todos os resultados são coletados para a análise no próximo capítulo.

3.6 Simulação numérica – HFSS

A peça cilíndrica cerâmica, foi submetida ao teste como uma antena de ressoador dielétrico, utilizando o método do monopolo, (método esse descrito no tópico anterior) para aplicação em micro-onda, os resultados são estudados para aplicação da amostra como uma antena ressoadora dielétrica. Para a viabilização da interpretação dos dados experimentais obtidos nos procedimentos em micro-ondas, é realizado uma simulação numérica. O objetivo

da simulação é realizar uma comparação numérica dos resultados experimentais, além de obter alguns parâmetros de propagação para campos distantes dos ressoadores dielétricos. Para simular o comportamento dos ressoadores dielétricos é utilizado o software HFSS (*High Frequency Structure Simulator*), ferramenta de simulação que envolve a técnica de elementos finitos, desenvolvido pela ANSYS Inc. O programa HFSS utiliza o método matemático de elementos finitos, onde o objeto analisado, no caso a antena ressoadora dielétrica, é dividido em pequenas regiões para análise. No programa HFSS é feito o cálculo dos parâmetros S de estruturas passivas e a distribuição tridimensional dos campos nas estruturas. Os parâmetros S são relações entre ondas incidentes com as ondas refletidas nas portas do dispositivo a ser caracterizado (POZAR, 2012). O S_{11} é o coeficiente de reflexão de entrada, associado a perda de retorno. O S_{12} é o coeficiente de transmissão, O S_{21} é o coeficiente de transmissão inverso e o S_{22} é o coeficiente de reflexão da saída.

Para descrever o desempenho de uma antena, são necessárias definições de vários parâmetros (BALANIS, 2012). Utilizado o programa, diversos parâmetros de uma antena podem ser estimados, como ganho, diretividade, padrões de radiação e etc. Um dos dados a ser calculado é a largura de banda (BW) da ARD, relacionada com o fator de qualidade Q.

O mesmo esquema experimental é montado programa HFSS. A simulação deve ser alimentada com todas as características do aparato montado para a realização do experimento de monopolo, que consiste no posicionamento da amostra, com o raio (a) e a altura (h), acima de um plano de terra, que possui uma sonda no centro, alimentado pelo analisador de rede, conectando ao *probe* o excitado por um cabo coaxial. O acoplamento depende do casamento ideal entre a linha de transmissão e a antena. Também é considerado os gaps (espaços) de ar entre o plano de terra e a amostras, e do ressoador dielétrico com a sonda. Para simulação no programa HFSS, é necessário a inserção dos dados perda de retorno e da impedância medidos na ARD encontrados no ensaio de monopolo, as dimensões de raio, a altura da amostra, os dados da permissividade relativa e da tangente de perda dielétrica, obtidos através do método de Hakki Coleman. Após a inserção desses dados no programa, inicia-se a variação dos valores dos gaps de ar, tentando achar a melhor combinação que se aproxime dos dados experimentais.

Os parâmetros de antena na região de campo distante reativo de todos os ressoadores dielétricos desenvolvidos foram analisados. A sonda de alimentação possui a impedância característica próxima de 50Ω . Os resultados de impedância e perda de retorno obtidos na simulação, serão comparados com os dados obtidos na análise de micro-ondas e discutidos no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização estrutura das amostras

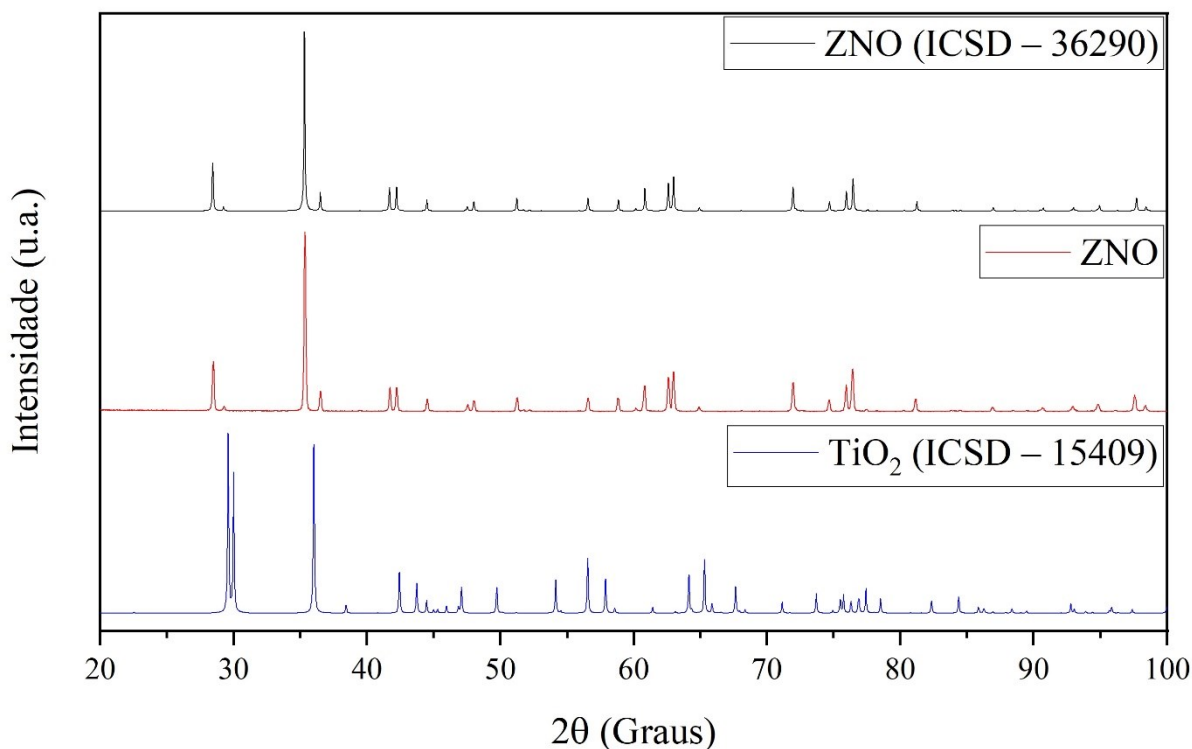
No presente tópico é abordado uma análise sobre a caracterização estrutural das amostras produzidas. A caracterização das fases ZNO, ZNO5, ZNO10 e ZNO15 demonstra o comportamento estrutural da dopagem do niobato de zinco com o dióxido de titânio, com o objetivo de analisar prováveis interações e surgimento de fases secundárias.

4.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento Rietveld

O difratograma do material cerâmico ZNO é comparado com padrões existentes na literatura através do *X'Pert HighScore Plus* e refinado pelo método de Rietveld, utilizado o *software GSAS*, com isso, é possível identificar uma boa concordância com o ICSD – 36290 (Niobato de zinco) conforme a Figura 25.

O desenvolvimento da amostra é feito com o objetivo de obter a fase ZnNb_2O_6 , uma estrutura ortorrômbica descrita na literatura segundo Waburg e Müller-Buschbam (1984, p. 56). A análise comparativa entre o difratograma do pó calcinado com os padrões da literatura indica que a fase é composta da fase cristalina ZNO.

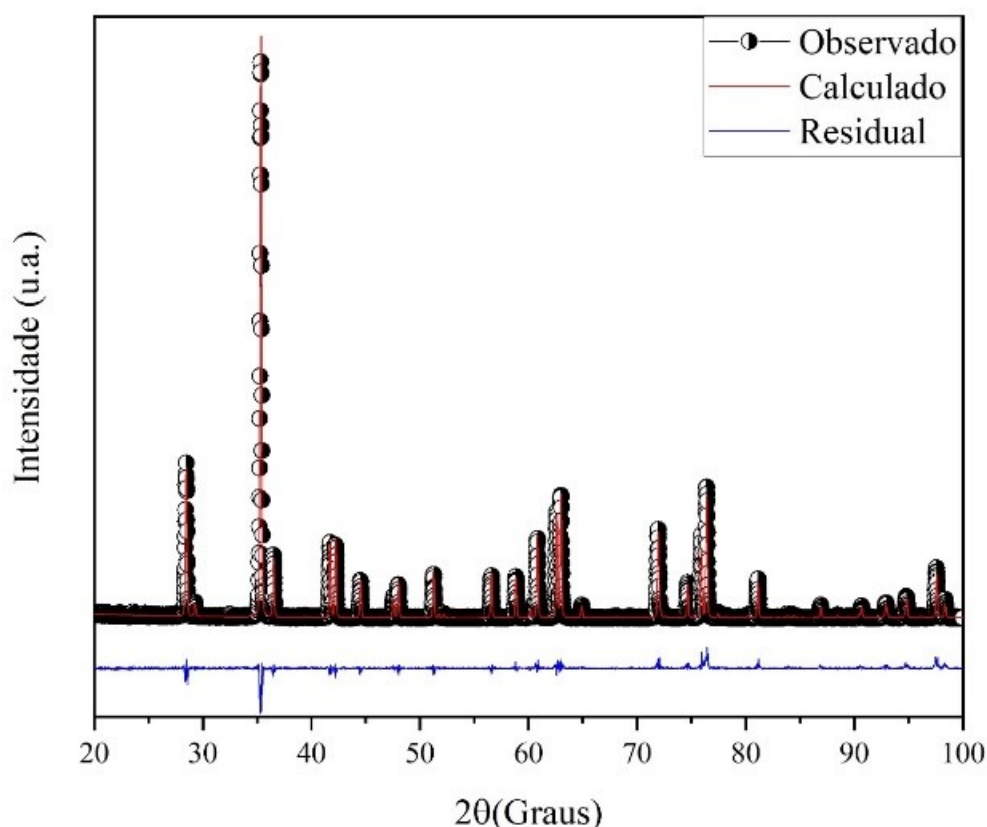
Figura 25 – Difratograma da amostra padrão e do pó ZNO calcinado.



Fonte: Próprio autor, 2022.

O refinamento Rietveld possibilita um estudo quantitativo da fase, onde é obtido os parâmetros de rede da amostra (Tabela 2). A investigação das fases, nos auxilia na compreensão das variações das propriedades do material. Com o refinamento da difração de raios-X, é possível obter o difratograma calculado do material, dele é possível obter as informações dos parâmetros das fases da amostra analisada. A Figura 26 apresenta o comparativo entre o difratograma observado e calculado, e a diferença para o refinamento Rietveld.

Figura 26 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para o pó do ZNO.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Tabela 2 – Padrões de rede do refinamento de Rietveld para todas as amostras.

AMOSTRAS	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	d(g/cm ³)
ZNO	14,191	5,724	5,033	90	90	90	5,62
ZNO5	14,183	5,720	5,032	90	90	90	5,55
ZNO10	14,170	5,715	5,031	90	90	90	5,47
ZNO15	14,160	5,711	5,031	90	90	90	5,40
TiO ₂	9,184	5,447	5,145	90	90	90	4,12

Fonte: Próprio autor, 2022.

Com base no refinamento apresentado na Figura 26 é possível verificar um bom nível de ajuste entre os difratogramas, que pode ser atestado pelos dados da Tabela 2, esses dados possibilita uma boa confiabilidade no resultado obtido, o bom indicativo da qualidade do refinamento acontece quando ocorre uma similaridade dos parâmetros de rede como os padrões ICSD. Esses dados validam que a fase do material é ortorrômbica, pois $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; CARTER; NORTON, 2007).

No difratograma é possível atentar a concordância entre o padrão cristalográfico da literatura (ICSD - 36290) com o padrão da amostra apresentando uma boa concordância, pois, é identificado um bom parâmetro residual ao refinamento Rietveld com $R_{wp} = 0.1902$, $R_{Bragg} = 0,1329$ e $\chi^2 = 1,1090$ (Tabela 3).

Tabela 3 – Parâmetros do refinamento das amostras.

AMOSTRAS	R_{wp}	R_p	χ^2	R_{Bragg}
ZNO	0,1902	0,1294	1,1090	0,1329
ZNO5	0,1998	0,1328	0,9643	0,0714
ZNO10	0,2030	0,1323	1,0790	0,0508
ZNO15	0,2105	0,1320	1,1380	0,1151

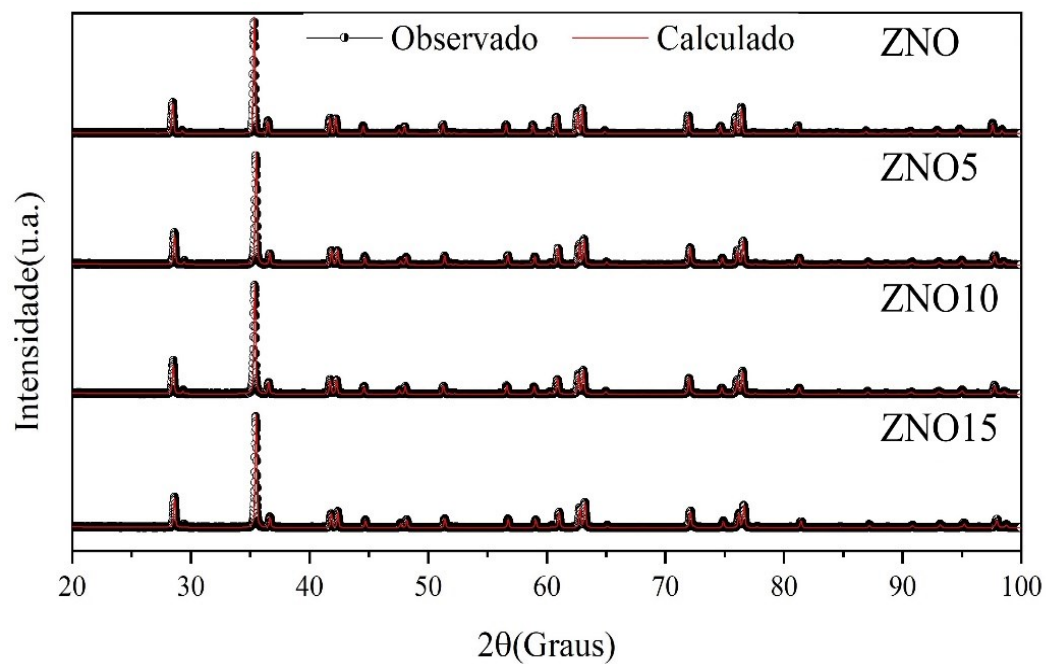
Fonte: Próprio autor, 2022.

O difratograma dos materiais cerâmicos dopados com dióxido de titânio (ICSD - 15409) são apresentados na Figura 27. Para o refinamento Rietveld é utilizado a matriz ZNO (ICSD 36920), pois não ocorre alteração de fase. Na Figura 27 é demonstrado o refinamento das amostras puras e dopadas para análise, o surgimento de uma segunda fase não é observado.

Os picos de difração apresentados nos padrões de DRX demonstram que o ZNO é a fase predominante e a influência da adição do TiO_2 não provocou alteração dos picos do difratograma. Porém, a adição do dióxido de titânio provocou um ligeiro deslocamento do gráfico, ao colocar os difratograma sobrepostos, é possível identificar esse deslocamento (Figura 28).

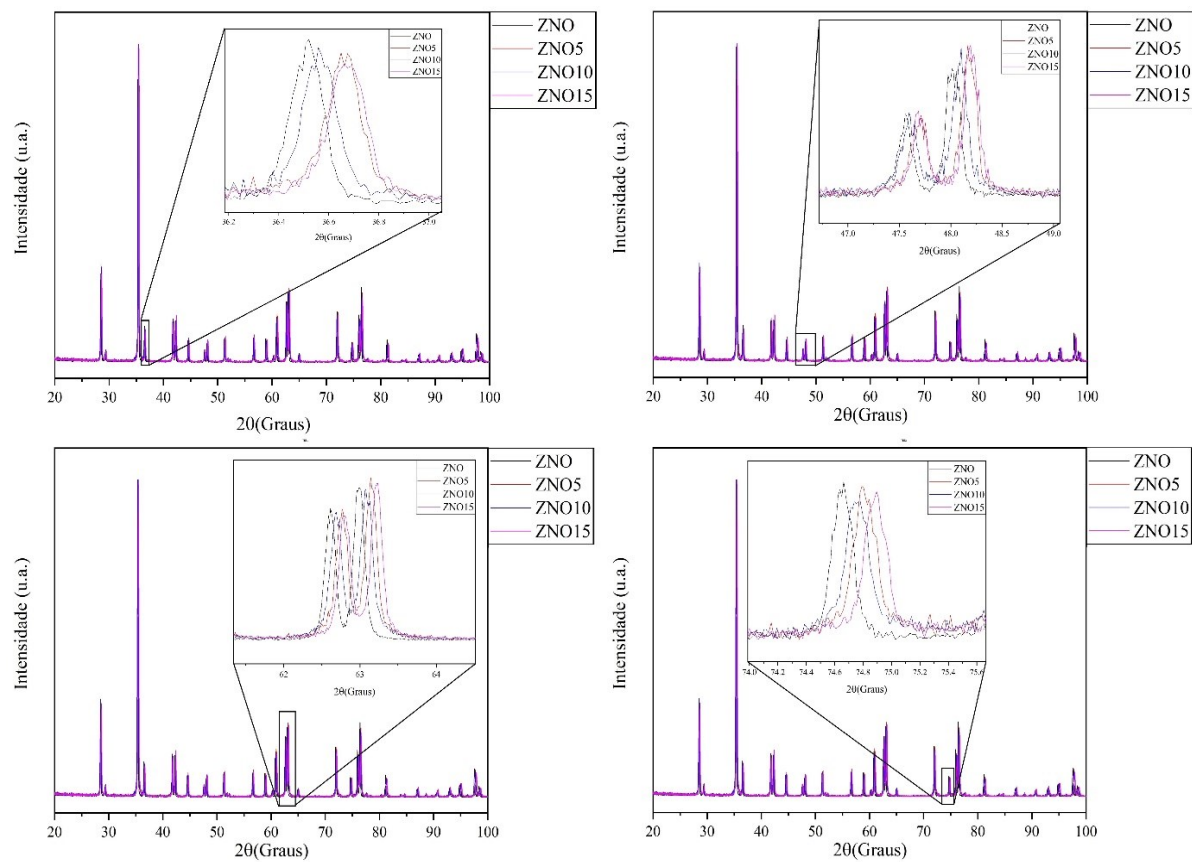
A adição do TiO_2 na matriz ZNO, não causou nenhuma mudança na estrutura da amostra, assim, não é possível detectar uma transição de fase. O niobato de zinco (ICSD - 36290) possui uma densidade de $5,62 \text{ g/cm}^3$. A adição do dióxido de titânio provoca decaimento da densidade com a dopagem dos dois materiais. O TiO_2 (ICSD - 15409), possui uma densidade de $4,12 \text{ g/cm}^3$, e segundo a Tabela 2 conseguimos observar esse decaimento.

Figura 27 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para todas as amostras.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 28 – Picos de difração sobrepostos.



Fonte: Próprio autor, 2022.

4.1.2 Picnometria

As densidades das amostras cerâmicas desenvolvidas são determinadas utilizando o método de Arquimedes (Tópico 3.3) através do uso de um picnômetro. Os dados obtidos de densidade dos compósitos são de grande importância para as propriedades dielétricas estudadas nesta dissertação, já que as características estruturais das amostras influenciam nas propriedades dielétricas das cerâmicas (CARTER; NORTON, 2007).

A análise de nível de porosidade pode ser feita utilizando o método de Arquimedes. Com esse método é possível calcular as densidades relativas do material desenvolvido e comparar com as densidades encontradas pelo refinamento estrutural. A densidade teórica do composto ZNO + TiO₂ foi obtida por meio de uma média ponderada das densidades de todas as fases, TiO₂ (ICSD 15409) $d = 4,12 \text{ g/cm}^3$ e ZNO (ICSD 36290) $d = 5,62 \text{ g/cm}^3$, presente no compósito.

Na Tabela 4 é possível observar os valores das densidades das amostras e suas densificações, onde a densidade experimental representa a densidade medida pelo método de Arquimedes, a densidade teórica é a obtida a partir do refinamento pelo método Rietveld e a densidade relativa é a razão entre a experimental e a teórica. Pode ser observado uma variação da densidade com a adição do dióxido de titânio na matriz ZNO, onde a amostra ZNO15 possui a maior densificação entre as amostras produzidas.

Tabela 4 – Densidade experimental, teórica e densificação (%) de todas as amostras.

AMOSTRAS	$d_{\text{exp}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$d_{\text{teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$d_{\text{relativa}} \text{ (\%)}$
ZNO	5,369	5,620	95,54
ZNO5	5,353	5,545	96,54
ZNO10	5,421	5,470	99,10
ZNO15	5,382	5,395	99,76

Fonte: Próprio autor, 2022.

É possível perceber que a adição do TiO₂ provocou uma melhor densificação do compósito. Isso pode estar associado a redução da porosidade e um bom rearranjo dos grãos se compararmos esses dados com a amostra pura.

4.2 Análise dielétrica em Radiofrequência (RF)

No primeiro tópico é realizado um estudo dos resultados obtidos da espectroscopia de impedância em temperatura ambiente (28 °C), no tópico seguinte é discutido os resultados

obtidos dos ensaios, através da variação de temperatura de 340 °C até 460 °C e frequência. As respostas dielétricas do material em função da frequência (1Hz à 1MHz) são apresentados em diagramas de Bode (diagrama de módulo em função da frequência e diagrama de fase em função da frequência), para a análise de grão e do contorno de grão através do diagrama de Argand.

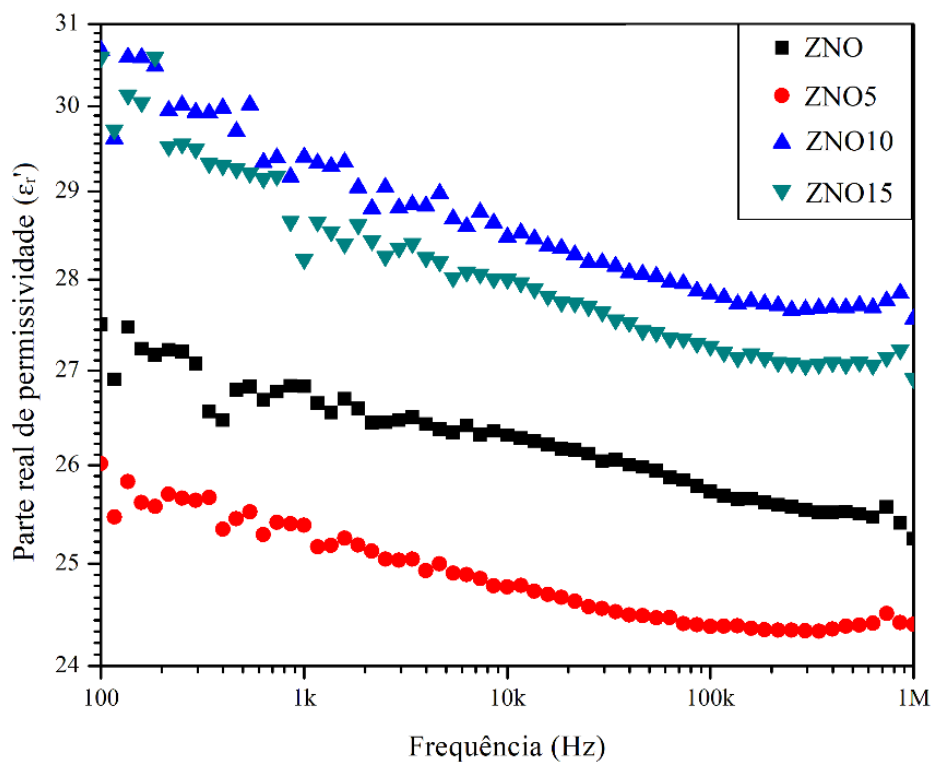
4.2.1 Análise dielétrica Radiofrequência (RF) em temperatura ambiente

O estudo de radiofrequência em temperatura ambiente se baseia nos conteúdos abordados no capítulo 2. A permissividade complexa definida pela Equação 2.3 ($\epsilon_r = \epsilon_r' - j.\epsilon_r''$) foi estudada a partir do formalismo do plano complexo $Z = 1/(j.w.C_0.\epsilon_r)$. Na Figura 29 é apresentado parte real da permissividade em função da frequência, para todas os compósitos estudados neste trabalho.

Investigando a Figura 29 é possível perceber uma dispersão em frequências mais baixas, para todas as amostras, é possível associar esse efeito à polarização dos dipolos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; QUAN *et al.*, 2017). A dispersão que ocorre na parte real da permissividade com a frequência é característica dos fenômenos de relaxação dielétrica, sugerindo neste caso, processos de polarização (JONSCHER, 1983). Esta dispersão ocorre em todas as amostras de ZNO, é possível perceber que a adição do dióxido de titânio eleva o valor das constantes dielétricas, com exceção da dopagem com 5% de TiO₂ (ZNO5). A cerâmica ZNO10 apresenta os maiores valores de ϵ_r' , podemos atrelar isso a densificação das amostras. Além disso, também é possível observar a redução do valor da ϵ_r' conforme o aumento da frequência, conforme a frequência do campo de excitação aumenta, os dipolos internos do material não consegue acompanhar a frequência do campo, assim temos a relaxação dielétrica do material (MOLITON, 2007).

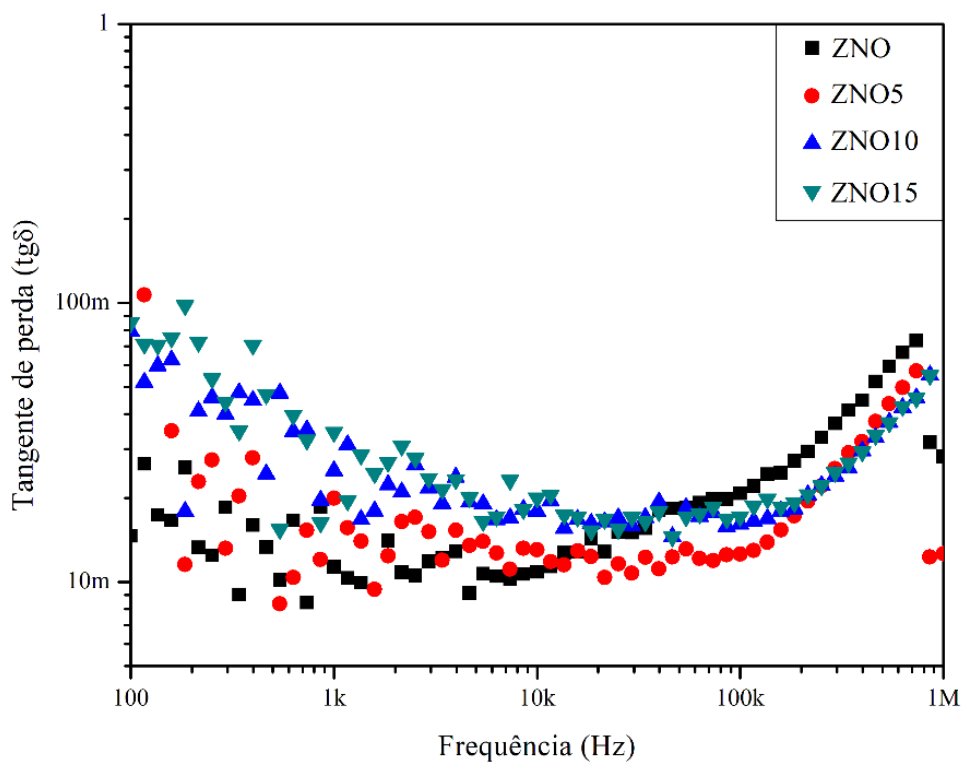
Outro parâmetro estudado são as perdas dielétricas. Na Figura 30 é perceptível uma dispersão em baixas frequências e um leve crescimento das perdas dielétricas em frequências superiores a 100kHz. O comportamento da perda dielétrica à medida que a frequência aumenta sugerem um crescimento dos valores de $tg \delta$, indicando um processo de relaxação dielétrica.

Figura 29 – ϵ_r' vs. frequência em temperatura ambiente para todas as amostras.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 30 – Tangente de perda vs. frequência em temperatura ambiente para todas as amostras.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A Tabela 5 demonstra os valores de ϵ_r' e $tg \delta$ em função da frequência. Com esses dados é notável uma pequena redução dos valores de ϵ_r' conforme o crescimento da frequência, onde em baixas frequências, o maior valor da permissividade ocorre em 100Hz para a amostra ZNO15. É possível perceber que em 100 Hz a amostra ZNO15 possui o maior valor de perdas dielétricas, em altas frequência (1MHz) as cerâmicas ZNO10 e ZNO15 apresenta os menores valores de $tg \delta$.

Tabela 5 – Parte real da permissividade (ϵ_r') e tangente de perdas dielétrica ($tg \delta$) variando com a frequência.

AMOSTRAS	100Hz		1kHz		10kHz		100kHz		1MHz	
	ϵ_r'	$tg \delta$	ϵ_r'	$tg \delta$	ϵ_r'	$tg \delta$	ϵ_r'	$tg \delta$	ϵ_r'	$tg \delta$
ZNO	27,50	0,0146	26,83	0,0113	26,31	0,0109	25,73	0,0208	25,25	0,0282
ZNO5	26,02	0,0172	25,39	0,0200	24,77	0,0131	24,38	0,0126	24,40	0,0126
ZNO10	30,68	0,0794	29,40	0,0251	28,48	0,0179	27,84	0,0161	27,56	0,0058
ZNO15	30,59	0,0851	28,23	0,0344	28,00	0,0200	27,26	0,0172	26,91	0,0064

Fonte: Próprio autor, 2022.

4.2.2 Análise dielétrica Radiofrequência (RF) com variação da temperatura

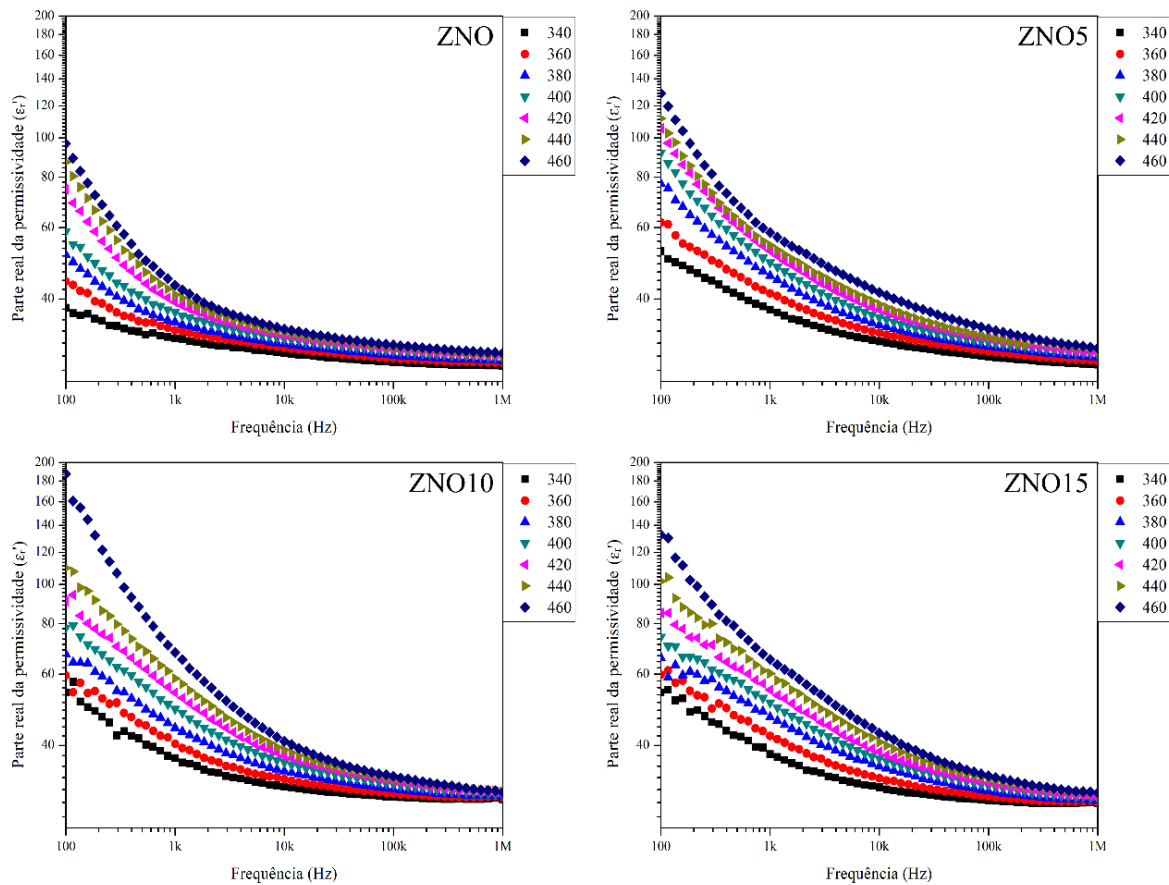
A resposta dielétrica do composto ZNO puro e com dopagem de 5% (ZNO5), 10% (ZNO10) e 15% (ZNO15) de dióxido de titânio (TiO_2), é investigado em uma ampla faixa de frequência (1Hz ~ 1MHz), tendo sido realizada variação de temperatura de 340 °C a 460 °C para investigação dos efeitos desta variação.

A parte real da permissividade dielétrica (ϵ_r') do material variando com a temperatura em função da frequência é mostrada na Figura 31. As variações de temperatura causam dilatação do material e alteram outras propriedades do material, como condutividade, permissividade dielétrica, impedância elétrica, etc. (BEZERRA *et al.*, 2018).

Analisando a Figura 31 é possível observar que à medida que a temperatura cresce maior será a permissividade em baixas frequências. Esse efeito ocorre por conta da polarização da amostra (ROUT *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2019). Quando um material é submetido a um campo eletrostático, os valores da permissividade permanecem constantes, pois, os movimentos dos portadores de carga são limitados pelos defeitos estruturais e pelas barreiras de potenciais, ao aplicar um campo variante, ocorre o início da mobilidade das cargas ligadas, assim como o movimento dipolar. No momento em que a frequência do campo aplicado é relativamente baixa, os elétrons e dipolos tem tempo suficiente para responder à alternância do campo eletromagnético (QUAN *et al.*, 2017).

Conforme a frequência aumenta, os valores da parte real da permissividade decaem em todas as temperaturas e amostras. Esse decréscimo de ϵ_r' com o aumento da frequência geralmente também está associado a um processo de relaxação (DE MORAIS *et al.*, 2020; FREITAS, 2012). Em altas frequências, os dipolos não conseguem acompanhar o campo, com isso, alguns processos de polarização tendem a cessar a medida que a frequência aumenta, assim o campo elétrico não tem mais influência sobre os dipolos causando a redução da permissividade (MOULSON; HERBERT, 2003).

Figura 31 – Variação da permissividade dielétrica real (ϵ_r') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A adição do dióxido de titânio (TiO_2) mostra uma mudança da constante dielétrica ao comparar com os dados do material puro, como é observado na Tabela 6. A utilização da dopagem é um meio eficaz de alterar alguns parâmetros como a permissividade do material (QUAN *et al.*, 2017). O incremento do TiO_2 em todas as porcentagens, aumentaram a constante dielétrica em todas as temperaturas e frequência. Todas as amostras apresentam um decaimento

da permissividade à medida que a frequência aumenta, indicando o processo de relaxação de todas as amostras.

A parte real da permissividade dielétrica complexa possui também uma dependência com a temperatura. As variações de temperatura causam dilatação do material e alteram outras propriedades do material, como condutividade, permissividade dielétrica, impedância elétrica, etc. (BEZERRA *et al.*, 2018). Em baixas frequências, a temperatura aumenta o processo de agitação das cerâmicas, ajudando na polarização e no aumento dos valores da constante dielétrica. Já em altas frequências as amostras ZNO, ZNO5, ZNO10 e ZNO15 demonstram a redução dos processos de relaxação, onde as curvas tendem para valores constantes.

Tabela 6 – Valores de ϵ_r' e $\tan \delta$ em função da frequência e da temperatura.

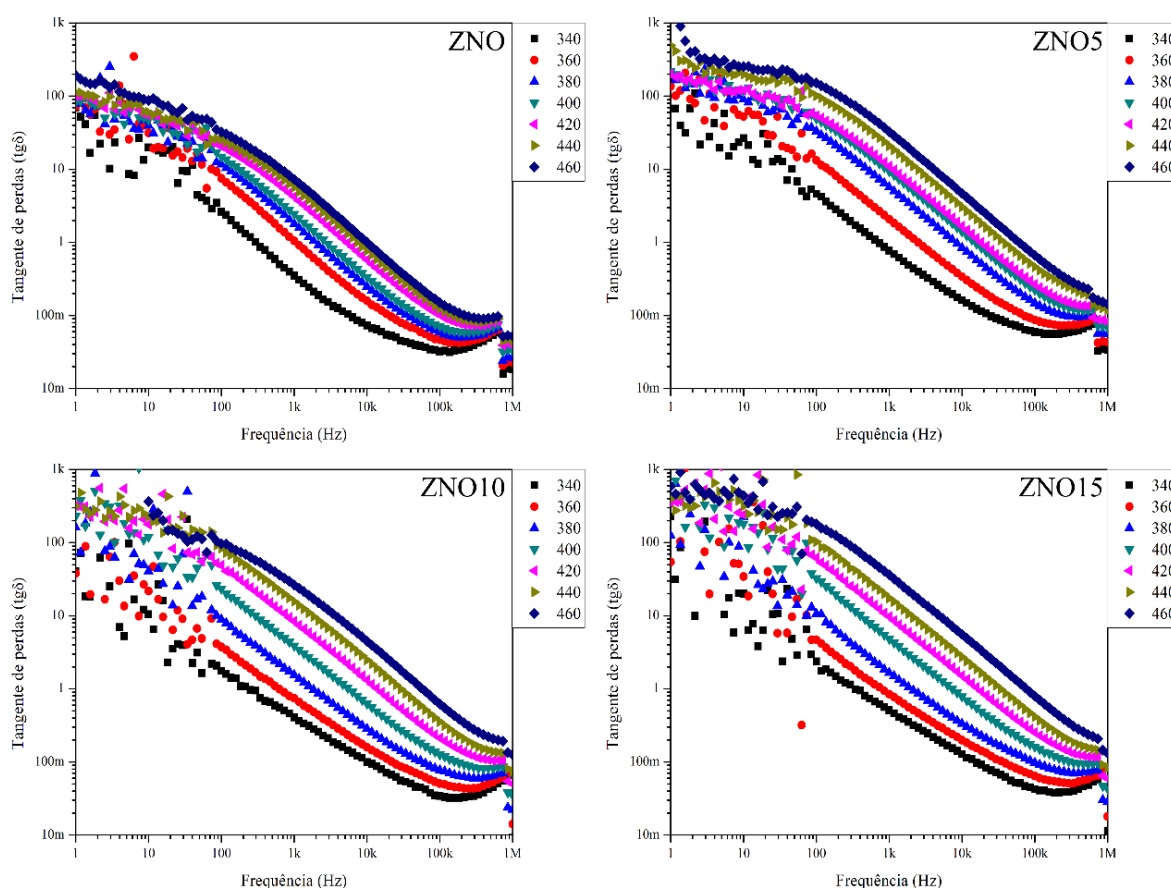
	340°		360°		380°		400°		420°		440°		460°	
AMOSTRAS	1MHz		1MHz		1MHz		1MHz		1MHz		1MHz		1MHz	
	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$
ZNO	27,34	0,018	27,79	0,023	28,15	0,026	28,62	0,033	28,92	0,040	29,00	0,045	29,38	0,052
ZNO5	27,53	0,034	28,08	0,043	28,66	0,055	29,16	0,068	29,37	0,083	30,12	0,090	30,21	0,143
ZNO10	29,46	0,009	29,70	0,014	29,93	0,022	30,25	0,035	30,55	0,051	30,78	0,074	30,66	0,126
ZNO15	28,72	0,011	28,94	0,018	29,22	0,028	29,58	0,043	29,86	0,060	30,21	0,084	30,54	0,132
AMOSTRAS	100kHz		100kHz		100kHz		100kHz		100kHz		100kHz		100kHz	
	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$
ZNO	27,91	0,032	28,50	0,047	28,99	0,059	29,72	0,071	30,14	0,115	30,36	0,125	30,79	0,151
ZNO5	28,78	0,059	29,67	0,087	30,50	0,148	31,26	0,223	31,92	0,268	32,16	0,459	33,75	0,662
ZNO10	29,82	0,034	30,41	0,050	31,18	0,077	32,09	0,126	32,68	0,213	33,02	0,355	33,56	0,622
ZNO15	29,27	0,042	29,93	0,064	30,82	0,098	31,83	0,161	32,35	0,254	33,01	0,414	33,65	0,798
AMOSTRAS	10kHz		10kHz		10kHz		10kHz		10kHz		10kHz		10kHz	
	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$
ZNO	29,38	0,073	30,29	0,159	30,96	0,250	31,86	0,336	32,42	0,748	32,99	0,770	33,72	1,000
ZNO5	31,42	0,161	32,95	0,340	34,52	0,842	36,03	1,407	37,62	1,677	38,77	3,046	41,53	4,696
ZNO10	31,62	0,100	33,00	0,159	34,56	0,283	36,34	0,628	37,68	1,325	39,01	2,485	40,98	4,530
ZNO15	31,51	0,128	33,19	0,199	35,48	0,335	37,17	0,787	38,62	1,529	40,74	2,718	42,94	5,601
AMOSTRAS	1kHz		1kHz		1kHz		1kHz		1kHz		1kHz		1kHz	
	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$
ZNO	31,95	0,350	33,45	1,048	35,07	1,799	37,14	2,437	38,89	5,789	40,98	5,634	43,29	7,305
ZNO5	37,63	0,772	41,31	2,085	45,69	5,680	49,21	9,415	52,64	11,044	54,27	20,867	58,34	32,878
ZNO10	37,25	0,407	40,40	0,743	44,20	1,552	49,21	3,891	54,02	8,435	58,57	15,685	67,87	26,547
ZNO15	38,08	0,510	42,22	0,848	46,98	1,665	51,06	4,831	54,87	9,760	60,25	17,408	65,18	36,245
AMOSTRAS	100Hz		100Hz		100Hz		100Hz		100Hz		100Hz		100Hz	
	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$
ZNO	38,03	2,613	44,23	7,524	51,38	11,720	58,70	14,756	74,67	29,342	87,14	25,403	96,81	32,438
ZNO5	52,51	4,626	61,78	13,178	77,11	33,162	91,97	49,342	105,62	54,101	111,67	101,073	128,79	151,207
ZNO10	54,14	1,759	59,57	3,757	67,20	8,951	78,16	23,478	90,98	49,340	109,72	83,601	187,45	96,438
ZNO15	54,11	2,383	59,79	4,701	65,87	10,658	74,13	32,494	84,98	62,254	101,86	103,181	132,69	180,410

Fonte: Próprio autor, 2022.

Pela Figura 32 temos o comportamento da tangente de perdas dielétricas do material ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$). A $\tan \delta$ tende a acompanhar o comportamento da ϵ_r' . Observando o comportamento das perdas dielétricas (Figura 32) é possível perceber uma dispersão em baixas frequências na faixa de 1 a 100Hz, essa dissipação está relacionado ao transporte de carga nas interfaces com o eletrodo (MARTINS, 2014). Além disso, os maiores valores da tangente de perdas ocorre na região de baixas frequências, o alto valor de $\tan \delta$ em baixas frequências pode ocorrer por conta do movimento das cargas livre na amostra (WONG; HASSAN; HASHIM, 2013), à medida que

frequência aumenta o $\tan \delta$ decai para todas as amostras para valores na ordem de 10^{-2} , apenas na temperatura de 460 °C os valores estão na ordem de 10^{-1} , como visto na Tabela 6. A adição do TiO_2 no ZNO provocou um aumento nas perdas dielétricas como para os valores de ϵ_r ,

Figura 32 – Variação da tangente de perdas com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

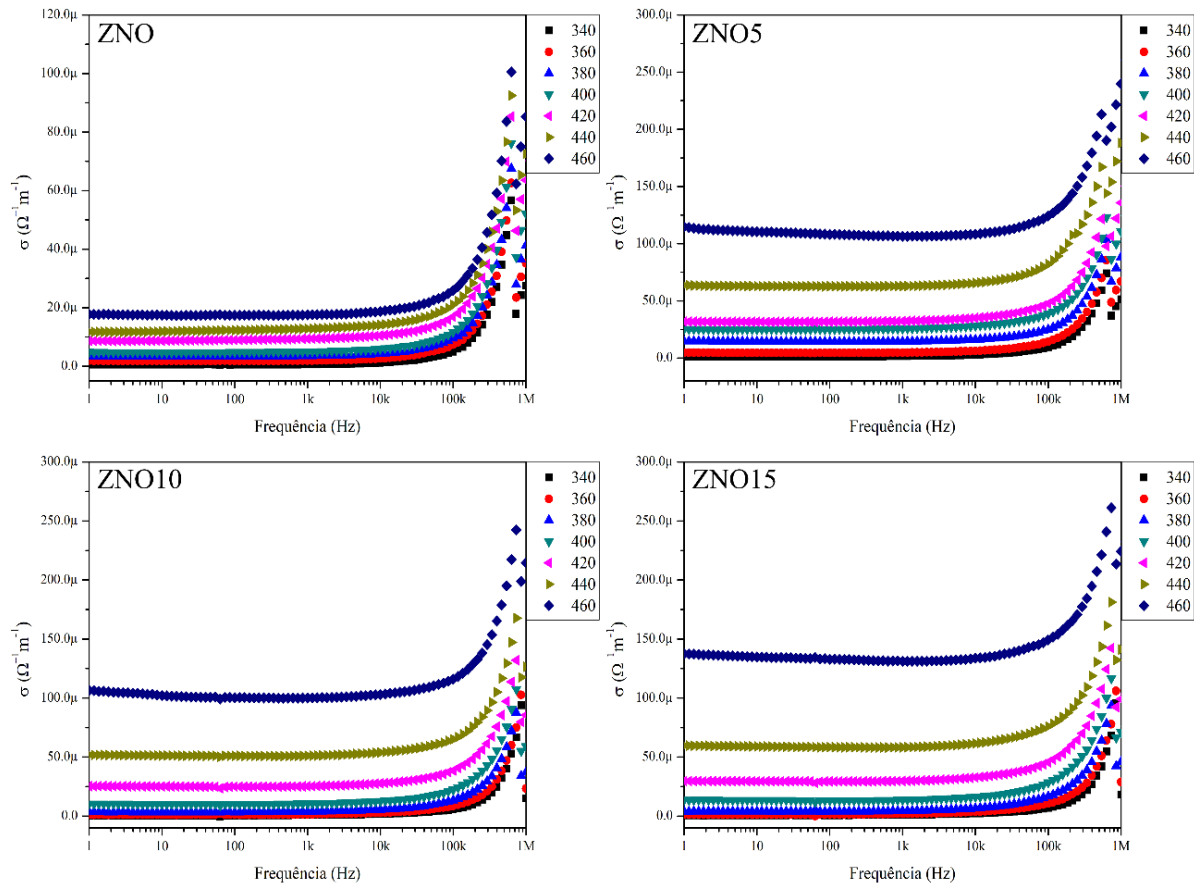
Podemos também observar a influência da temperatura nos resultados. Para todas as amostras o aumento da temperatura elevou os valores de perdas dielétricas, o comportamento da amostra é ativado termicamente em temperaturas mais altas, que pode ocorrer por conta da polarização das cargas (KUMAR *et al.*, 2006), mas com o aumento da frequência, os valores de $\tan \delta$ reduziram para todas as amostras nas variadas temperaturas.

O comportamento da condutividade (σ_{ac}) do material em função da temperatura e frequência é descrita na Figura 33. Em regiões de baixas frequências a condutividade é independente da temperatura, e seu valor é aproximadamente constante. Na faixa de alta frequência, com valores superiores a 100kHz ocorre uma dispersão da condutividade, fenômeno esse explicado pela Lei de Jonscher (COSTA; PIRES JÚNIOR; SOMBRA, 2010; JONSCHER,

1983), que relaciona a dependência da frequência com a condutividade aos fenômenos de relaxamento por conta dos portadores de carga, esse efeito indica um salto de elétrons indicando um mecanismo de condução (OKUTAN *et al.*, 2005). Esse crescimento pode ser devido ao movimento dos elétrons e o salto da barreira de potencial em altas frequências.

Em baixas frequências a condutividade tem um comportamento independente da frequência, denominamos essa condutividade σ_{dc} (ROUT *et al.*, 2010), esse fenômeno é descrito como o modelo de relaxamento de salto (FUNKE, 1993). A σ_{ac} na faixa de altas frequência está relacionada aos saltos de barreira de potencial bem-sucedido para uma região vizinha que possui um local vazio (ROUT *et al.*, 2009), isso ocorre por conta do período em que ocorre a polarização, esse fato acontece por conta do movimento dos portadores de carga ser limitado pelas barreiras potenciais e defeitos estruturais da amostra.

Figura 33 – Variação da condutividade (σ) com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Em altas frequências acontece o processo de relaxação, o relaxamento é explicado de duas formas (ROUT *et al.*, 2009); a primeira explicação se dá pelos saltos mal sucedidos, onde

os íons realizam saltos para voltar para a posição inicial, ou seja, os íons ao realizar o salto, não encontram uma vizinhança vazia para ocupar, por conta disso voltam a sua posição original. A segunda explicação consiste nos saltos bem-sucedidos, que consiste nos íons que ocupam uma região vazia após o salto. A proporção entre os saltos bem-sucedidos com os maus sucedidos resulta na dispersão da condutividade em altas frequências.

A adição do TiO_2 gera um aumento no valor da condutividade do material, é possível perceber analisando a Figura 33 e a Tabela 7 que os maiores valores de σ_{ac} ocorrem na amostra ZNO05 na temperatura de 460 °C, isso pode estar associado ao aumento da densidade do material consequentemente a porosidade das amostras é reduzida com a dopagem do dióxido de titânio, algumas características estruturais determinam a condutividade da amostra com o tamanho dos grãos e o volume dos poros. A condutividade de materiais cerâmicos depende de algumas características como, por exemplo, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume dos poros e tamanho dos grãos (FURTADO, 2005).

Tabela 7 – Condutividade (σ) em função da temperatura e frequência de todas as amostras.

	340°	360°	380°	400°	420°	440°	460°
AMOSTRAS	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz
	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ
ZNO	2,75E-05	3,52E-05	4,13E-05	5,22E-05	6,44E-05	7,26E-05	8,53E-05
ZNO5	5,13E-05	6,70E-05	8,83E-05	1,11E-04	1,36E-04	1,02E-05	2,40E-04
ZNO10	1,49E-05	2,33E-05	3,71E-05	5,91E-05	8,57E-05	1,27E-04	2,14E-04
ZNO15	1,83E-05	2,89E-05	4,59E-05	7,12E-05	9,91E-05	1,41E-04	2,24E-04
AMOSTRAS	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz
	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ
ZNO	4,99E-06	7,37E-06	9,53E-06	1,17E-05	1,93E-05	2,10E-05	2,59E-05
ZNO5	9,47E-06	1,43E-05	2,50E-05	3,87E-05	4,75E-05	8,21E-05	1,24E-04
ZNO10	5,67E-06	8,53E-06	1,34E-05	2,25E-05	3,86E-05	6,50E-05	1,16E-04
ZNO15	6,86E-06	1,07E-05	1,67E-05	2,85E-05	4,56E-05	7,59E-05	1,49E-04
AMOSTRAS	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz
	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ
ZNO	1,19E-06	2,67E-06	4,29E-06	5,95E-06	1,35E-05	1,41E-05	1,87E-05
ZNO5	2,81E-06	6,22E-06	1,62E-05	2,82E-05	3,50E-05	6,56E-05	1,08E-04
ZNO10	1,75E-06	2,91E-06	5,44E-06	1,27E-05	2,77E-05	5,38E-05	1,03E-04
ZNO15	2,24E-06	3,67E-06	6,60E-06	1,62E-05	3,28E-05	6,15E-05	1,34E-04
AMOSTRAS	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz
	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ
ZNO	6,21E-07	1,95E-06	3,51E-06	5,03E-06	1,25E-05	1,28E-05	1,76E-05
ZNO5	1,61E-06	4,78E-06	1,44E-05	2,57E-05	3,23E-05	6,29E-05	1,07E-04
ZNO10	8,43E-07	1,67E-06	3,81E-06	1,06E-05	2,53E-05	5,10E-05	1,00E-04
ZNO15	1,08E-06	1,99E-06	4,35E-06	1,37E-05	2,98E-05	5,83E-05	1,31E-04
AMOSTRAS	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz
	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ
ZNO	5,52E-07	1,85E-06	3,35E-06	4,81E-06	1,22E-05	1,23E-05	1,74E-05
ZNO5	1,35E-06	4,52E-06	1,42E-05	2,52E-05	3,17E-05	6,27E-05	1,08E-04
ZNO10	5,29E-07	1,24E-06	3,34E-06	1,02E-05	2,49E-05	5,10E-05	1,00E-04
ZNO15	7,16E-07	1,56E-06	3,90E-06	1,34E-05	2,94E-05	5,84E-05	1,33E-04

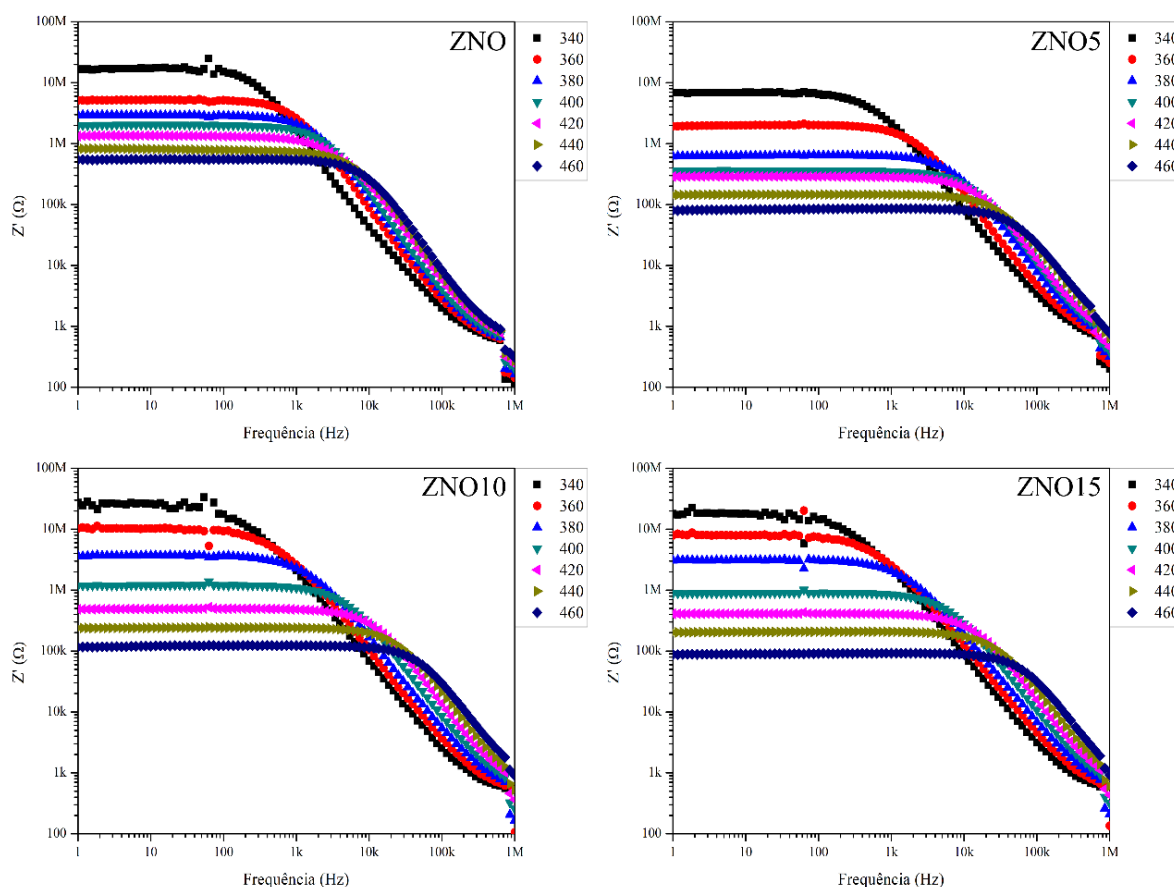
Fonte: Próprio autor, 2022.

Também é possível perceber o aumento da condutividade com o crescimento da temperatura, para cada excitação térmica promove um elétron para a banda de condução (FERNANDES, 2012). A dependência da condutividade com a temperatura mostra que a amostra possui processos de ativação térmica, ou seja, a condução elétrica é um processo termicamente ativado.

A variação da parte real da impedância (Z') com a frequência conforme o aumento da temperatura é apresentado Figura 34. Através do espectro de Z' , é possível perceber o processo de relaxação da amostra. É visto que a parte real da impedância decresce com o incremento da frequência, o mesmo ocorre com o incremento da temperatura.

É possível relacionar a parte real da impedância com resistência elétrica da amostra, a diminuição desta resistência com acréscimo da frequência, demonstra que a capacidade de condução do material, deve aumentar.

Figura 34 – Variação da parte real da impedância (Z') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Conforme o aumento da temperatura, as cargas dentro do material se agitam mais rapidamente aumentando a mobilidade das cargas, este efeito pode indicar um aumento da condutividade (σ) em temperaturas mais altas, sugerindo a liberação de portadores de carga e a diminuição das propriedades de barreiras de potencial dos materiais (COSTA; PIRES JÚNIOR; SOMBRA, 2010; DE MORAIS *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2006).

As amostras submetidas a temperatura de 340 °C em baixas frequências possuem os maiores valores de Z' , valores altos de impedância em baixas frequências apresentam a predominância do efeito de polarização (DE MORAIS *et al.*, 2020). Com o crescimento da frequência as amostras com a temperatura mais baixa do estudo (340 °C) apresentam o menor valor da parte real da impedância, como pode ser visto pelos dados da Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de Z' (Ω) em função da frequência e temperatura.

	340°	360°	380°	400°	420°	440°	460°
AMOSTRAS	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz
	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'
ZNO	115,23	142,63	162,97	199,21	240,77	269,68	308,36
ZNO5	200,68	251,67	317,94	384,46	463,47	7168,76	763,11
ZNO10	68,78	105,59	165,49	257,65	366,38	531,05	897,71
ZNO15	86,88	135,42	210,66	318,16	434,15	601,95	925,94
AMOSTRAS	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz
	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'
ZNO	2004,59	2833,97	3540,41	4128,79	6571,14	7038,87	8351,17
ZNO5	3378,23	4793,97	7809,92	11189,25	12900,77	19437,69	22472,04
ZNO10	2543,94	3674,89	5462,04	8577,62	13815,90	21184,71	29677,31
ZNO15	3134,76	4649,00	6832,79	10750,78	16056,66	23320,04	31552,38
AMOSTRAS	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz
	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'
ZNO	42811,26	88806,70	131971,10	164775,20	257391,50	254836,90	257957,40
ZNO5	82394,20	152312,70	235179,50	215918,90	192648,00	125932,50	80807,97
ZNO10	69257,33	104294,20	168592,00	275228,10	283370,40	197188,30	114081,80
ZNO15	87119,81	125712,60	184673,10	284723,20	258300,80	173208,80	87743,73
AMOSTRAS	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz
	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'
ZNO	1695780,00	2596870,00	2106050,00	1645120,00	750235,00	730363,30	539971,60
ZNO5	2117880,00	1555080,00	615676,00	351604,50	281084,70	145144,50	85808,63
ZNO10	2082330,00	2631670,00	2287610,00	1088010,00	480571,10	240761,70	123072,00
ZNO15	2314540,00	2544690,00	2045600,00	846604,00	402408,30	206937,50	92104,20
AMOSTRAS	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz
	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'	Z'
ZNO	15269000,00	5137100,00	2868020,00	1998830,00	793000,80	784572,20	553410,80
ZNO5	6479700,00	2012090,00	643720,90	362915,40	288223,10	145949,90	84600,14
ZNO10	17623500,00	9265610,00	3646710,00	1207980,00	494501,00	242058,60	122831,90
ZNO15	14358300,00	7412660,00	3074420,00	903174,90	411525,10	207171,80	90964,96

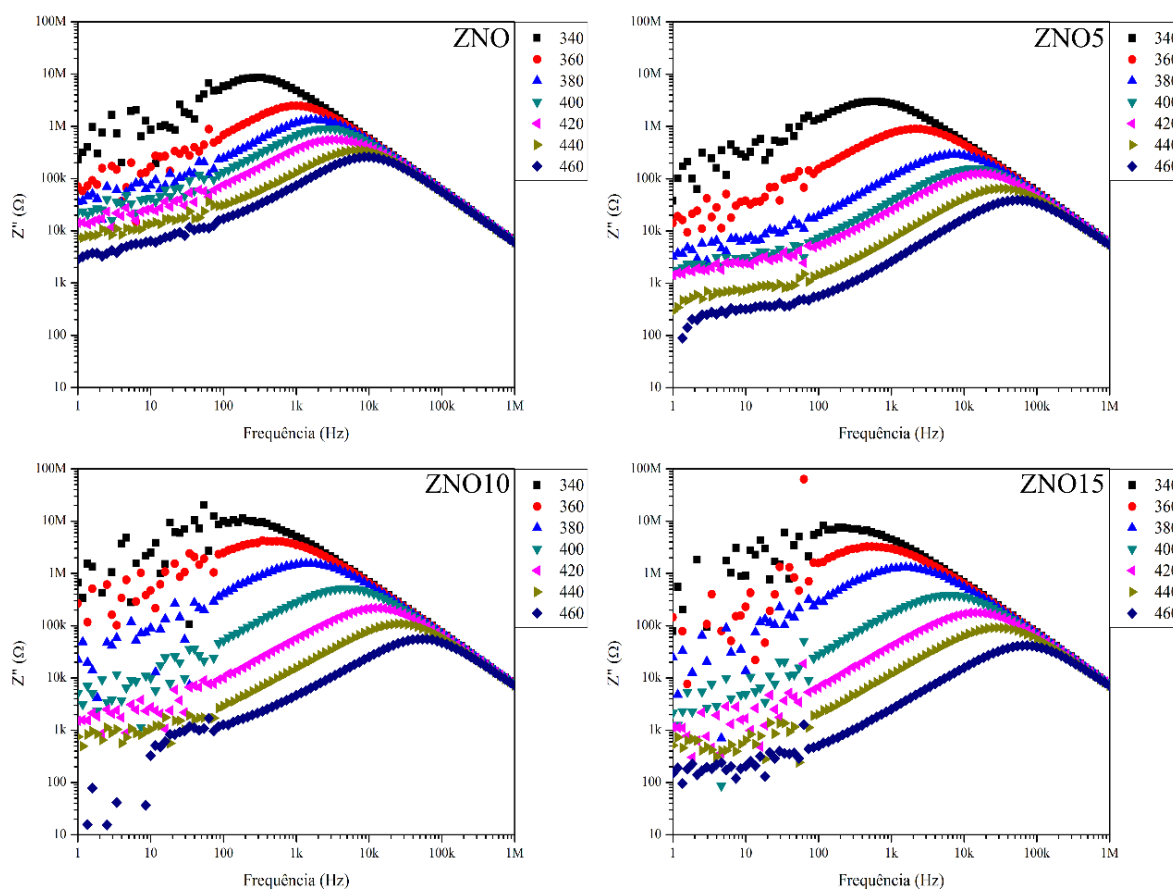
Fonte: Próprio autor, 2022.

Outra característica para análise é parte imaginária da impedância (Z''). A Figura 35, demonstra o comportamento de Z'' com a variação da temperatura e frequência. É possível perceber que em baixas frequências ocorre uma dispersão nos valores de Z'' , isso ocorre para

todas as amostras devido a polarização da amostra (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018). A Tabela 9 demonstra os valores de Z'' com a variação da temperatura e frequência.

Com o crescimento da frequência podemos perceber um pico nas curvas para todas as peças em análise. O pico bem definido apresentado na Figura 35 indica um processo de relaxação da amostra. A quantidade de máximos presentes no gráfico, indicam a quantidade mínima de processos de relaxação do material (SALES, 2016). Um único processo de relaxação pode estar relacionado a presença de uma única fase da amostra. Logo em sequência os valores decaem quase que linearmente à medida que a temperatura aumenta e chega-se em altas frequências, essa convergência pode indicar a liberação de portadores de carga (COSTA; PIRES JÚNIOR; SOMBRA, 2010; OLIVEIRA, 2019).

Figura 35 – Variação da parte imaginária da impedância (Z'') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Também é possível perceber a influência da temperatura no comportamento de Z'' . Na Figura 35, é observado um deslocamento para a direita das curvas à medida que a temperatura cresce, isso indica que os processos térmicos influem no processo de relaxação, assim como

nos gráficos de Z' indica para uma possível liberação de carga espacial. O deslocamento do pico demonstra a condução ativa associada a reorientação dos dipolos (DE MORAIS *et al.*, 2020).

Tabela 9 – Valores de Z'' (Ω) em função da frequência e temperatura.

	340°	360°	380°	400°	420°	440°	460°
AMOSTRAS	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz	1MHz
	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''
ZNO	6360,58	6255,73	6174,86	6071,99	6004,85	5986,84	5903,94
ZNO5	5978,56	5856,58	5731,62	5623,13	5571,06	79816,42	5344,67
ZNO10	7537,75	7474,72	7414,99	7331,54	7251,28	7176,17	7129,50
ZNO15	7581,25	7522,63	7445,71	7347,39	7266,94	7157,40	7009,08
AMOSTRAS	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz	100kHz
	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''
ZNO	62249,57	60897,71	59801,83	58241,28	56956,86	56425,46	55240,09
ZNO5	57048,40	55118,28	52867,19	50213,77	48160,20	42304,51	33922,52
ZNO10	74385,49	72833,40	70794,03	68118,55	65010,40	59748,62	47696,96
ZNO15	74273,97	72465,48	69997,13	66687,32	63240,01	56311,95	39520,21
AMOSTRAS	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz	10kHz
	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''
ZNO	588953,30	560160,80	528826,70	490556,50	344030,30	331100,00	257896,80
ZNO5	511151,40	448169,60	279190,60	153418,80	114909,80	41345,77	17207,66
ZNO10	695499,60	656363,30	594779,30	438329,20	213853,50	79359,24	25185,45
ZNO15	679983,10	631014,80	551903,30	361824,40	168947,00	63728,88	15665,40
AMOSTRAS	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz	1kHz
	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''
ZNO	4850700,00	2476940,00	1170680,00	675102,40	129602,40	129637,60	73915,99
ZNO5	2742850,00	745899,80	108387,50	37345,86	25450,73	6955,69	2609,92
ZNO10	5113310,00	3540090,00	1474180,00	279633,30	56973,35	15349,50	4636,09
ZNO15	4538380,00	2999180,00	1228370,00	175252,90	41228,86	11887,62	2541,15
AMOSTRAS	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz	100Hz
	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''	Z''
ZNO	5843070,00	682793,30	244720,20	135456,00	27026,16	30884,66	17060,56
ZNO5	1400790,00	152691,20	19411,68	7355,12	5327,55	1444,00	559,50
ZNO10	10018300,00	2466130,00	407426,20	51451,80	10022,33	2895,40	1273,69
ZNO15	6025140,00	1576920,00	288450,60	27795,29	6610,43	2007,84	504,21

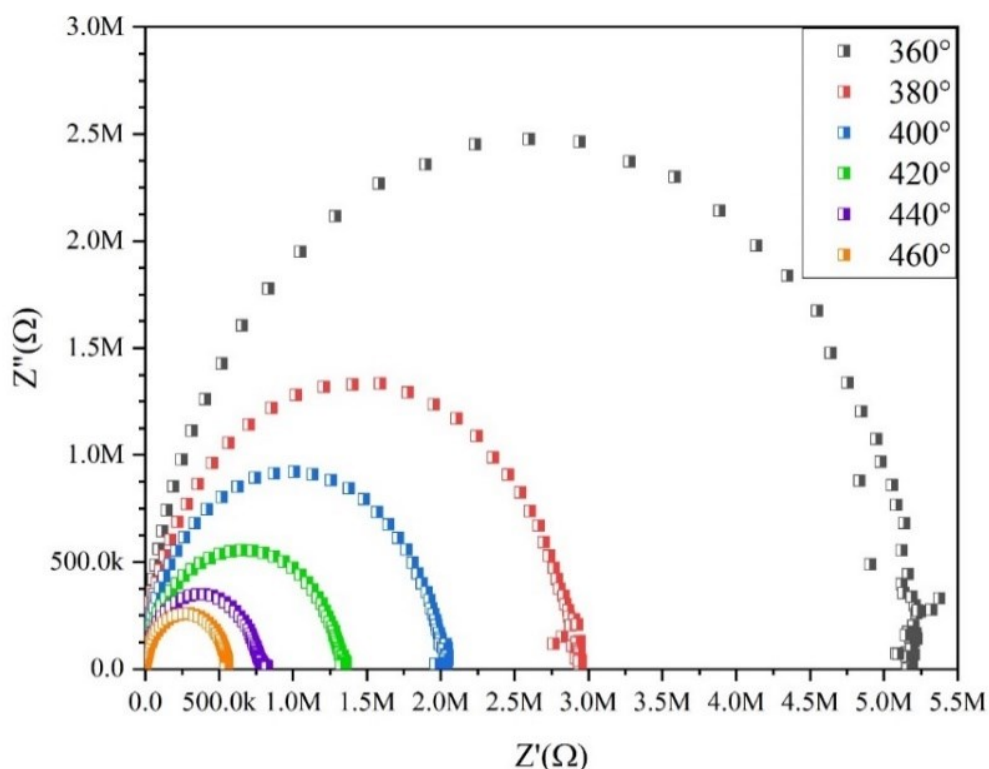
Fonte: Próprio autor, 2022.

O estudo dos efeitos de polarização de grão e contorno de grão pode ser feito também através dos resultados das partes reais e imaginárias da impedância (Tópico 2.4). É possível determinar um circuito equivalente através de um estudo dos diagramas a partir da relação Z' versus Z'' , também conhecido como diagrama de Nyquist. Com essa análise é possível compreender melhor o comportamento de grão, contorno de grão e efeito dos eletrodos nas amostras. Em geral, esses gráficos apresentam semicircular que indicam os efeitos de grão e contorno de grão. Na presença de apenas um semicírculo, temos um indicativo da contribuição do grão associado na região de altas frequências. Na presença de dois semicírculos, o primeiro é associado a contribuição do grão, já o segundo semicírculo representa a contribuição do contorno de grão (efeito de condução) em baixas frequências, no caso da aparição de um terceiro semicírculo, temos a representação do efeito dos eletrodos (DUTTA; BHARTI;

SINHA, 2008; PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006). Porém em alguns casos, a presença de apenas um semicírculo pode indicar uma sobreposição das contribuições do grão, contorno de grão e eletrodo (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

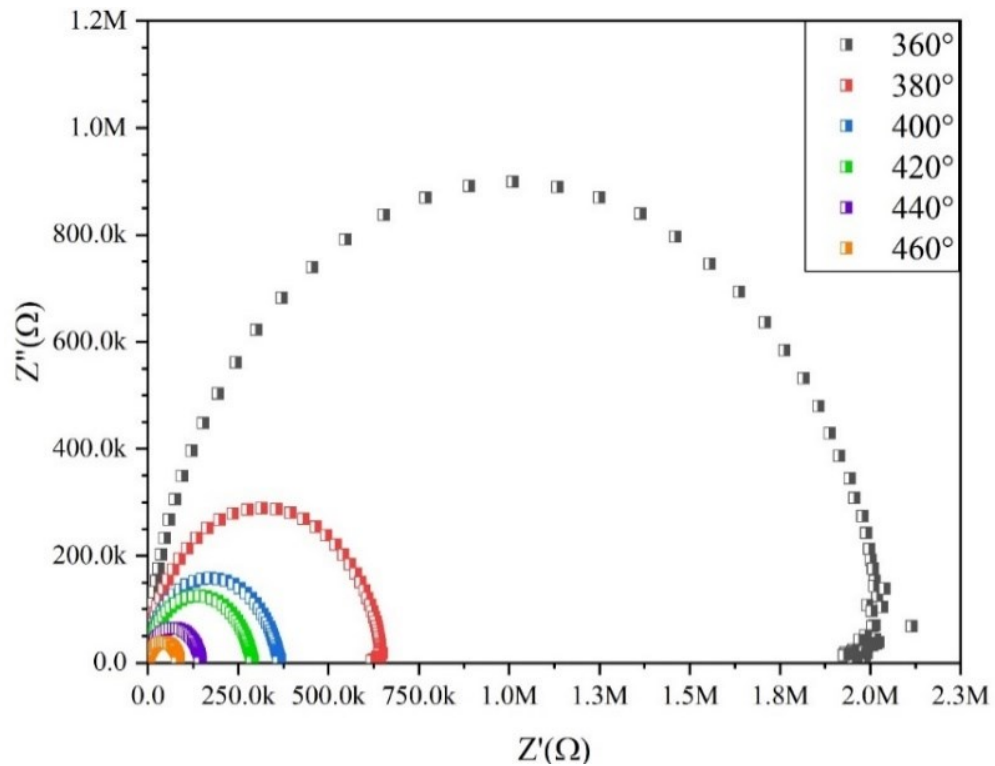
É possível observar pelas Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39, como a temperatura tem influência sobre os valores de impedância, assim como a adição do TiO_2 . O crescimento da temperatura provoca uma redução nos valores de Z' e Z'' , indicando um processo de condução termicamente ativado. Todas as amostras apresentam de forma clara um semicírculo para os valores de temperatura (360°C - 460°C), na faixa de altas frequências, indicando a influência do grão nos valores da impedância. Pelas Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39, a contribuição do contorno de grão foi afetada pelo ruído, devido aos altos valores da impedância na região de baixas frequências, assim, não é possível assegurar a presença de um segundo semicírculo pela análise do plano complexo da impedância.

Figura 36 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO.



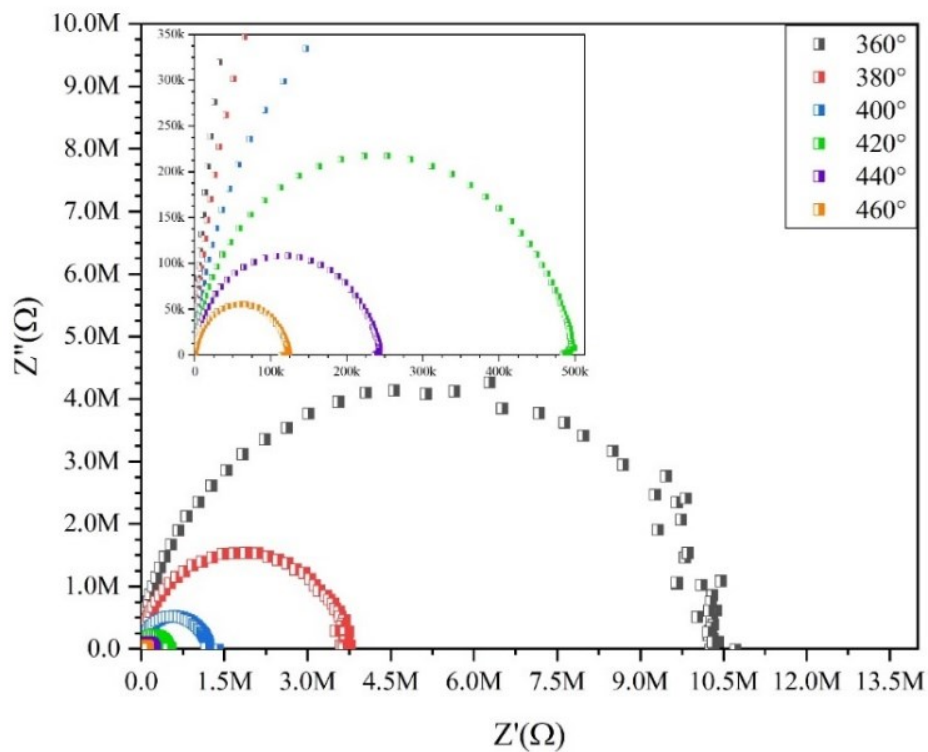
Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 37 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO5.



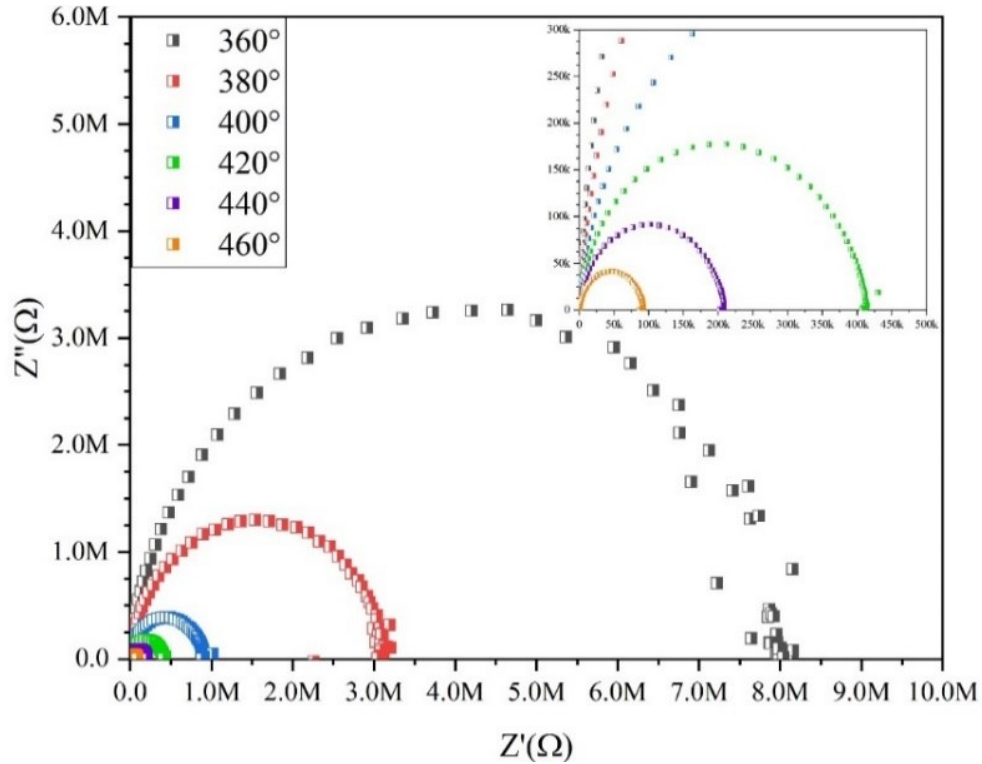
Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 38 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO10.



Fonte: Próprio autor, 2022.

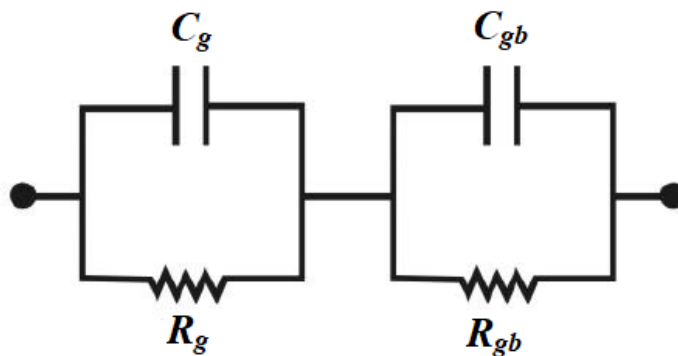
Figura 39 – Parte real da impedância (Z') em função da parte imaginária (Z'') e da temperatura para a amostra ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

O modelo gráfico apresentado pela variação entre Z' versus Z'' pela mudança de temperatura segue o modelo de relaxação não Debye (BADAPANDA *et al.*, 2012) com curvas de relaxação tipo Havriliak-Negami, modelo este exposto no Tópico 2.3.6. Os processos de polarização das amostras podem ser descritos por circuito elétricos equivalentes, que representam os dados de impedância. Dois semicírculos podem ser apresentados por uma combinação em série de dois circuitos RC em paralelo (Figura 40). Um dos circuitos RC pode ser relacionado com o grão, e o outro circuito RC em paralelo com o contorno de grão.

Figura 40 – Representação de um circuito equivalente onde os dois semicírculos são representados por duas combinações em paralelo, de resistência R e capacitância C.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Onde C_g e R_g correspondem ao elemento do circuito para o grão e C_{gb} e R_{gb} para o contorno de grão.

As impedâncias desses elementos do circuito podem ser obtidas pelas equações:

$$Z_g = \frac{R_g}{1 + j\omega R_g C_g} \quad (4.1)$$

$$Z_{gb} = \frac{R_{gb}}{1 + j\omega R_{gb} C_{gb}} \quad (4.2)$$

A parte real e imaginária da impedância total do circuito equivalente é definida como:

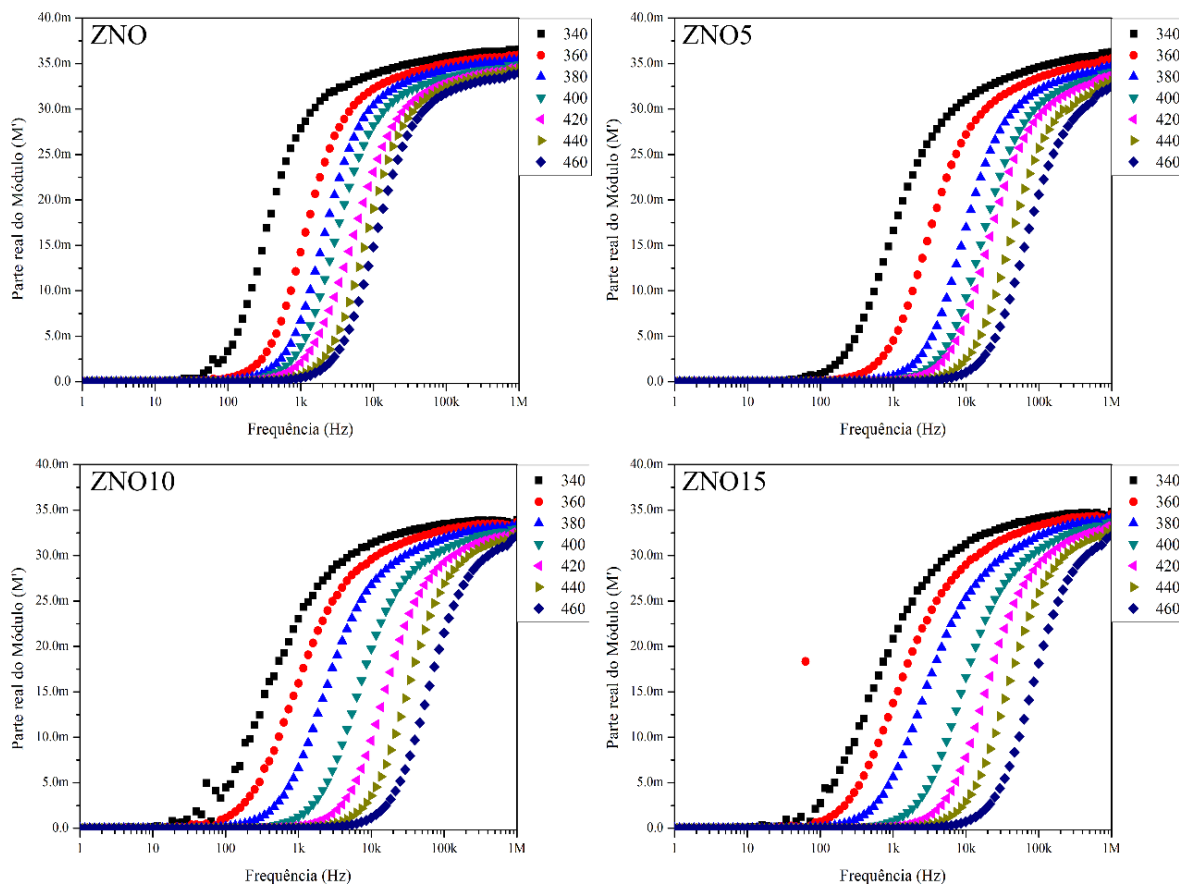
$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (4.3)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \left(R_{gb} \frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right) \quad (4.4)$$

O próximo parâmetro a ser explorado é o módulo complexo. Esta análise indica os processos de transporte elétrico do material (WONG; HASSAN; HASHIM, 2013). A variação da parte real do módulo complexo (M') em função da temperatura e frequência são demonstradas na Figura 41, já a parte imaginária do módulo complexo (M'') variando em função da frequência e temperatura estão contidos na Figura 42, os dados colhidos de M' e M'' em função da frequência e temperatura para a análise estão contidos na Tabela 10.

Ao analisar a Figura 41 em baixas frequências, é observado que os valores de M' tendem a ter valores baixos, próximos de zero, isso está relacionado com dispersão de ϵ_r' (FREITAS, 2012). Como visto na Figura 41, com o crescimento da frequência o valor de M' tende a aumentar, até alcançar um valor máximo ($M_\infty = 1/\epsilon_\infty$), se limitando ao valor máximo de frequência em 1MHz, esse comportamento acontece para todas as amostras. Este fato está relacionado a ausência de uma força restauradora que comanda o movimento dos portadores de carga envolvidos sob ação do campo elétrico induzido, isso indica efeitos de polarização relacionados com os eletrodos (CHOWDARI; GOPALAKRISHNAN, 1987). Esse efeito corrobora com os fenômenos condutivos por conta da mobilidade dos portadores de carga (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006).

Figura 41 – Variação da parte real do módulo dielétrico (M') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Além disso, também é visto que à medida que a temperatura aumenta os valores M' começam a crescer com maiores valores de frequências. Na amostra ZNO submetida a 460 °C, os valores de M' tendem a crescer quando a frequência está próxima de 1kHz, já nas amostras dopadas (ZNO5, ZNO10 e ZNO15), o aumento de M' ocorre em frequências próximas a 10kHz. Na Figura 41, a adição do TiO_2 na matriz ZNO demonstra claramente um deslocamento dos máximos e aumento da distância entre as curvas, à medida que a frequência e temperatura ficam maiores.

A parte imaginária do módulo dielétrico (M'') em função da temperatura e frequência é demonstrado na Figura 42. Nesses gráficos temos o aparecimento de picos de relaxação bem visíveis para todas as amostras, também é perceptível um deslocamento desses picos à medida que a temperatura cresce para maiores valores de frequência. Os picos de relaxação começam a surgir na faixa de frequência entre 100Hz e 1kHz para a temperatura de 340 °C, e se descolam à medida que a temperatura e frequência crescem.

O deslocamento dos picos de M'' a medida que a frequência aumenta pode ser relacionada com o movimento dos portadores de carga que estão espacialmente confinados (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006), isso pode ser explicado analisando o pico das curvas. As áreas onde podemos encontrar os picos de relaxação é determinada como faixa de transição de mobilidade longa para curta seguindo a escala micro estrutural, onde os movimentos em longas distâncias estão relacionados com o limite de grão e para curtas distâncias associado ao grão em que os movimentos dos portadores de cargas se limitam ao interior do grão (DE MORAIS *et al.*, 2020). A região onde a curva tem o seu valor máximo é um indicativo da transição desta mobilidade dos portadores de carga.

A região onde os portadores de carga possuem mobilidade longa ocorre em frequências abaixo do pico, já em frequências acima do valor máximo os portadores de carga ficam confinados em poços de potenciais esse fato possibilita apenas movimentos curtos (COSTA; PIRES JÚNIOR; SOMBRA, 2010; TRIPATHI *et al.*, 2010). As frequências em torno dos valores máximos das curvas sugerem uma distribuição de relaxação com diferentes tempos, e um processo de relaxação do tipo não Debye. Os picos das curvas indicam o valor máximo da frequência de pico ($f_{máx}$), com esses dados é possível definir o provável tempo de relaxação τ , utilizando a condição de $2\pi f_{máx} = 1/\tau$.

Além do movimento dos portadores de carga, o deslocamento dos picos a medida que temos um aumento da temperatura indicam o processo de condução e polarização elétrica ativados termicamente (ROUT *et al.*, 2010; WONG; HASSAN; HASHIM, 2013), relacionado como transporte de cargas.

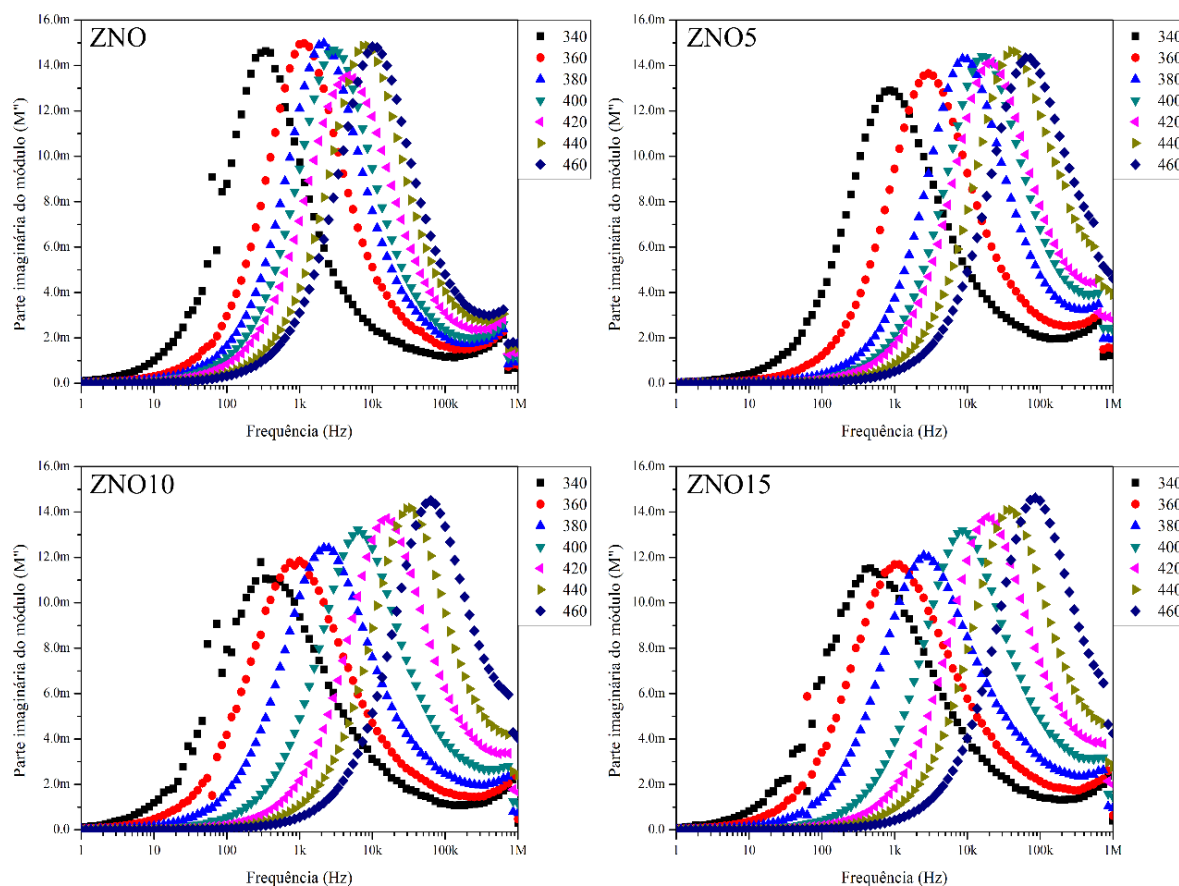
A adição do TiO_2 provoca uma mudança de posição dos picos de relaxação conforme o aumento da temperatura e à medida que a frequência também cresce, como pode ser visto pela Figura 42 e pelos dados da Tabela 10. Com a dopagem das amostras é possível perceber um aumento das alturas dos picos, sendo esse crescimento um indício de que a região de transição da faixa de mobilidade longa para curta aumentou (ROUT *et al.*, 2009).

Tabela 10 – Valores de M' e 'M'' em função da frequência e temperatura.

AMOSTRAS	340°		360°		380°		400°		420°		440°		460°	
	1MHz		1MHz		1MHz		1MHz		1MHz		1MHz		1MHz	
	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''
ZNO	0.0365700	0.0006625	0.0359600	0.0008200	0.0355000	0.0009369	0.0349100	0.0011500	0.0345200	0.0013800	0.0344200	0.0015500	0.0339400	0.0017700
ZNO05	0.0362900	0.0012200	0.0355500	0.0015300	0.0347900	0.0019300	0.0341300	0.0023300	0.0338100	0.0028100	0.4844700	0.0435100	0.0324400	0.0046300
ZNO10	0.0339400	0.0003097	0.0336600	0.0004755	0.0333900	0.0007452	0.0330100	0.0011600	0.0326500	0.0016500	0.0323100	0.0023900	0.0321000	0.0040400
ZNO15	0.0348100	0.0003990	0.0345500	0.0006219	0.0341900	0.0009674	0.0337400	0.0014600	0.0333700	0.0019900	0.0328700	0.0027600	0.0321900	0.0042500
	100kHz		100kHz		100kHz		100kHz		100kHz		100kHz		100kHz	
	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''
ZNO	0.0357900	0.0011500	0.0350100	0.0016300	0.0343800	0.0020400	0.0334800	0.0023700	0.0327400	0.0037800	0.0324400	0.0040500	0.0317600	0.0048000
ZNO05	0.0346300	0.0020500	0.0334600	0.0029100	0.0320900	0.0047400	0.0304800	0.0067900	0.0292300	0.0078300	0.0256800	0.0118000	0.0205900	0.0136400
ZNO10	0.0335000	0.0011500	0.0328000	0.0016500	0.0318800	0.0024600	0.0306700	0.0038600	0.0292700	0.0062200	0.0269100	0.0095400	0.0214800	0.0133600
ZNO15	0.0341100	0.0014400	0.0332800	0.0021300	0.0321400	0.0031400	0.0306200	0.0049400	0.0290400	0.0073700	0.0258600	0.0107100	0.0181500	0.0144900
	10kHz		10kHz		10kHz		10kHz		10kHz		10kHz		10kHz	
	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''
ZNO	0.0338600	0.0024600	0.0322000	0.0051100	0.0304000	0.0075900	0.0282000	0.0094700	0.0197800	0.0148000	0.0190300	0.0146500	0.0148300	0.0148300
ZNO05	0.0310300	0.0050000	0.0272000	0.0092500	0.0169500	0.0142700	0.0093100	0.0131100	0.0069700	0.0116900	0.0025100	0.0076400	0.0010400	0.0049000
ZNO10	0.0313200	0.0031200	0.0295600	0.0047000	0.0267800	0.0075900	0.0197400	0.0123900	0.0096300	0.0127600	0.0035700	0.0088800	0.0011300	0.0051400
ZNO15	0.0312300	0.0040000	0.0289800	0.0057700	0.0253400	0.0084800	0.0166200	0.0130800	0.0077600	0.0118600	0.0029300	0.0079500	0.0007194	0.0040300
	1kHz		1kHz		1kHz		1kHz		1kHz		1kHz		1kHz	
	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''
ZNO	0.0278900	0.0097500	0.0142400	0.0149300	0.0067300	0.0121100	0.0038800	0.0094600	0.0007451	0.0043100	0.0007453	0.0042000	0.0004249	0.0031000
ZNO05	0.0166500	0.0128500	0.0045300	0.0094400	0.0006579	0.0037400	0.0002267	0.0021300	0.0001545	0.0017100	0.0000422	0.0008810	0.0000158	0.0005208
ZNO10	0.0230300	0.0093800	0.0159400	0.0118500	0.0066400	0.0103000	0.0012600	0.0049000	0.0002566	0.0021600	0.0000691	0.0010800	0.0000209	0.0005542
ZNO15	0.0208400	0.0106300	0.0137700	0.0116900	0.0056400	0.0093900	0.0008048	0.0038900	0.0001893	0.0018500	0.0000546	0.0009503	0.0000117	0.0004230
	100Hz		100Hz		100Hz		100Hz		100Hz		100Hz		100Hz	
	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''	M'	M''
ZNO	0.0033600	0.0087800	0.0003925	0.0029500	0.0001407	0.0016500	0.0000779	0.0011500	0.0000155	0.0004559	0.0000178	0.0004510	0.0000098	0.0003181
ZNO05	0.0008502	0.0039300	0.0000927	0.0012200	0.0000118	0.0003907	0.0000045	0.0002203	0.0000032	0.0001749	0.0000009	0.0000886	0.0000003	0.0000514
ZNO10	0.0045100	0.0079400	0.0011100	0.0041700	0.0001835	0.0016400	0.0000232	0.0005440	0.0000045	0.0002227	0.0000013	0.0001090	0.0000006	0.0000553
ZNO15	0.0027700	0.0065900	0.0007242	0.0034000	0.0001325	0.0014100	0.0000128	0.0004148	0.0000030	0.0001890	0.0000009	0.0000951	0.0000002	0.0000418

Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 42 – Variação da parte imaginária do módulo dielétrico (M'') com a frequência em diferentes temperaturas para; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Outro parâmetro analisado é o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC – Tópico 3.4.1). Essa análise é importante para verificar a estabilidade térmica do material para aplicação em dispositivos eletrônicos. Os valores ideais para o TCC deve ser o mais próximo de zero (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os resultados obtidos de TCC de todas as amostras na faixa de 100Hz à 1MHz são apresentados na Tabela 11. Percebe-se baixos valores de TCC na amostra ZNO para as frequências de 100Hz e 100kHz e a amostra ZNO10 para a frequência de 100kHz. Na frequência de 100kHz encontramos os menores valores de TCC para as amostras ZNO, ZNO5, ZNO10 e ZNO15. Pela Tabela 11, é possível apontar para uma determinada frequência na faixa entre 100kHz e 1MHz onde o valor TCC pode ser igual a zero, para a amostra ZNO o valor está próxima à 116kHz, para a amostra ZNO10 o valor está próximo à 185kHz e para a amostra ZNO15 o valor está próximo à 250kHz, esses compósitos podem ser candidatos a serem utilizados em componentes eletrônicos atuando nas frequências onde o valor de TCC é igual ou muito próximo a zero.

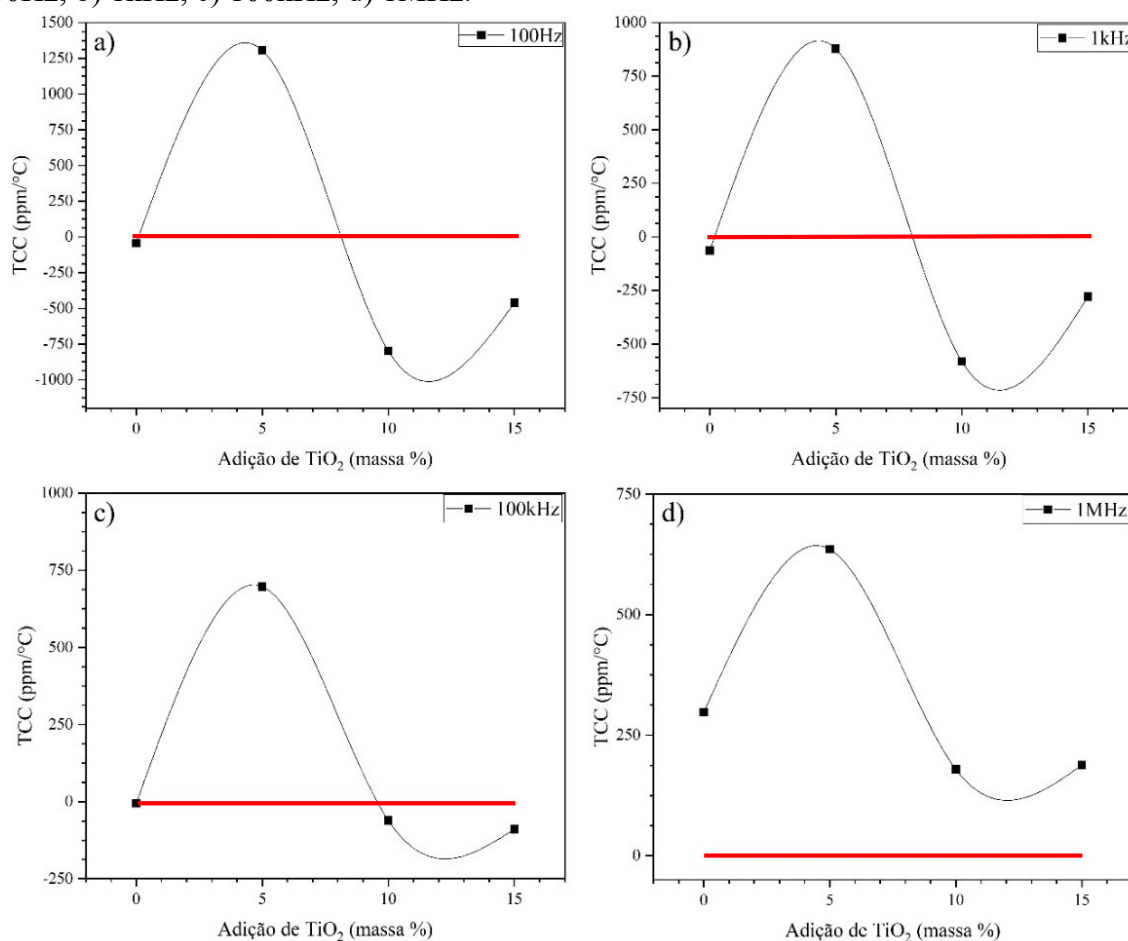
Tabela 11 – Valores de TCC(ppm/°C) para todas as amostras.

AMOSTRAS	100Hz	1kHz	100kHz	1MHz
ZNO	-43,370	-64,065	-5,583	297,677
ZNO5	1305,501	877,873	696,823	635,346
ZNO10	-798,303	-580,953	-60,714	179,211
ZNO15	-462,217	-278,938	-88,754	188,237

Fonte: Próprio autor, 2022.

Na Figura 43 temos o gráfico dos valores do TCC em função da concentração de TiO_2 . Analisando os gráficos da Figura 43a, Figura 43b e Figura 43c, que apresentam os valores na frequência de 100Hz, 1kHz e 100kHz respectivamente, é visto um valor próximo de zero para as concentrações que variam entre 0 e 5% além de 5% e 10%. Isso indica que uma determinada concentração que entre às duas faixas indicadas, poderia apresentar um valor de TCC igual a zero. Já a Figura 43d, para a frequência de 1MHz, não foi possível indicar uma concentração que obtenha um TCC = 0.

Figura 43 – Gráfico TCC(ppm/°C) em função da massa % de TiO_2 para as frequências; a) 100Hz; b) 1kHz; c) 100kHz; d) 1MHz.



Fonte: Próprio autor, 2022.

4.3 Análise em Micro-ondas

As peças cilíndricas cerâmicas também são submetidas a análise em micro-ondas utilizando a técnica Hakki-Coleman (BEZERRA *et al.*, 2018; HAKKI; COLEMAN, 1960), para este ensaio, as amostras cilíndricas devem ter dimensões na proporção de 2:1, ou seja, o diâmetro do cilindro cerâmico equivale ao dobro da altura. Essas dimensões são definidas, para se obter uma melhor visualização do modo TE₀₁₁ além de interferir diretamente no fator de qualidade ($Q \times f$) das amostras (PETOSA, 2007). Os valores obtidos na faixa de micro-ondas são mostrados na Tabela 12.

Para o experimento, os resultados são obtidos tomando como aproximação o valor da permeabilidade magnética igual a 1, e a tangente de perdas magnéticas iguais a zero, devido as amostras serem puramente dielétricas. Na Tabela 12 são demonstrados os valores de $tg \delta$ que é a tangente de perdas dielétricas, f_r a frequência de ressonância do modo TE (f_{TE011}), Q o fator de qualidade e τ_f o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância.

Tabela 12 – Propriedades dielétricas obtidas pelo método Hakki-Coleman (TE₀₁₁) para todas as amostras.

AMOSTRAS	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Permissividade (ϵ_r')	$tg \delta$	f_r (GHz)	$Q \times f_r$ (GHz)	τ_f (ppm °C ⁻¹)
ZNO	13,06	6,59	23,08	3,25E-04	6,621	7144,01	-88,95
ZNO5	13,15	6,55	24,80	1,32E-04	6,358	11587,66	-97,64
ZNO10	13,11	6,51	25,57	9,56E-05	6,325	13111,61	-62,93
ZNO15	13,18	6,51	26,19	7,22E-05	6,235	14208,88	-84,51

Fonte: Próprio autor, 2022.

É mostrado na Tabela 12 que os valores de frequência de ressonância estão entre 6,621-6,235 GHz, além de um decaimento dos valores de f_r com o acréscimo do TiO₂. Os valores de permissividade (ϵ_r') tendem a crescer com a dopagem do dióxido de titânio, isso está relacionando com o aumento da densificação da amostra, como descrito no Tópico 4.1.2, além disso, o produto entre o fator de qualidade com a frequência ($Q \times f_r$) também apresenta um crescimento com a adição do TiO₂. Os dados colhidos da $tg \delta$, indicam valores baixos da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} , com ϵ_r' acima de 23,08. Os valores baixos de $tg \delta$ contribuem para altos valores de $Q \times f_r$ e isso causa uma maior eficiência de operação do material.

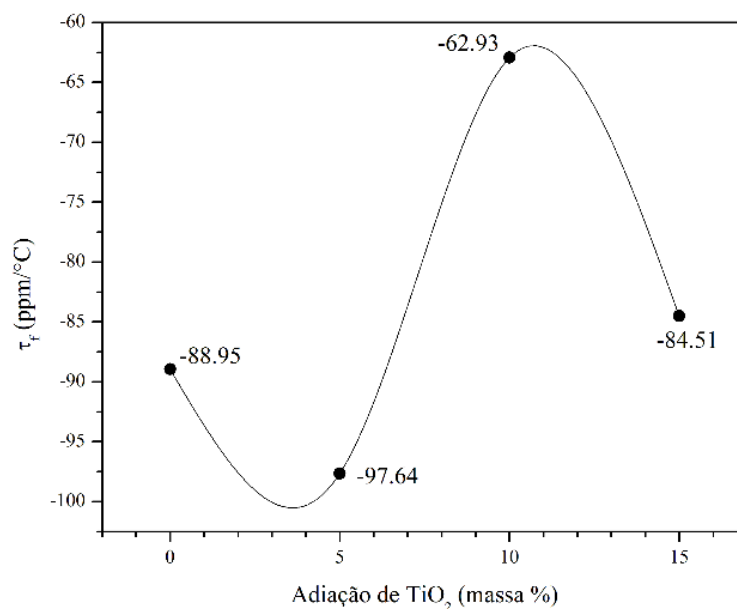
4.3.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

A Figura 44 mostra os valores do coeficiente de temperatura (τ_f) para cada amostra. O coeficiente de temperatura está relacionado com a variação da frequência ressoante com mudanças de temperatura indicando a estabilidade térmica do material, esse fator é de grande

importância para a aplicação de dispositivos cerâmicos, como descrito nos Tópicos 2.1 e 3.4.3. Quanto mais o valor do τ_f aproxima-se de zero, mais estável será a cerâmica à variação de temperatura.

A dopagem da matriz cerâmica ZnNb_2O_6 com o dióxido de titânio tem por objetivo melhorar a estabilidade térmica do material, a fim de que τ_f alcance o valor próximo de zero. Ao observar os valores de τ_f (Tabela 12), a amostra pura ZNO possui um valor igual a -88,95 ppm/°C com a adição do TiO_2 ocorre uma redução do valor de τ_f nas amostras ZNO10 e ZNO 15, a exceção ocorre na amostra ZNO5. O valor encontrado mais próximo do ideal ($\tau_f \cong 0$) é o da amostra ZNO10, os valores de τ_f variam entre -97,64 a -62,93 ppm/°C.

Figura 44 – τ_f das amostras com a variação da % em massa molar de TiO_2 , sinterizadas a 1150 °C.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Os valores de τ_f são ligeiramente elevados para aplicações de micro-ondas, o que é uma indicação de que são necessários novos compostos cerâmicos com adição molar maior de TiO_2 (τ_f igual a +400 ppm.°C⁻¹ (ABREU *et al.*, 2021b; COHN, 1968)) para obter τ_f próximos de zero.

O valor obtido de constante dielétrica do ZNO puro, está em acordo com os resultados obtidos na literatura (Tabela 13). A adição do TiO_2 provoca um ligeiro crescimento dos valores de ϵ_r' , esses resultados também são valores próximos aos obtidos em outros estudos, realizados utilizando o ZnNb_2O_6 com outros óxidos, assim como para os valores de τ_f , que estão próximos aos obtidos em outras pesquisas (Tabela 13), porém, é necessário ressaltar que não foram

encontrados estudos sobre propriedades dielétricas na região de micro-ondas de compostos cerâmicos ZNO + (%)TiO₂.

Tabela 13 – Resultados de micro-ondas do composto Niobato de zinco da presente pesquisa com resultados publicados anteriormente.

Material	Permissividade (ϵ_r')	$Q \times f_r$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)	Referência
ZnNb ₂ O ₆	20,0	11000	130,00	(MAEDA; YAMAMURA; IKEDA, 1987)
ZnNb ₂ O ₆	25,0	83700	-56,00	(LEE <i>et al.</i> , 1997)
ZnNb ₂ O ₆	23,2	84500	-75,80	(PULLAR; BREEZE; ALFORD, 2005)
ZnNb ₂ O ₆	22,5	82688	-59,40	(DASTGERDI; ASADIAN; EBADZADEH, 2014)
ZnNb ₂ O ₆	23,1	7144	-88,95	Próprio autor, 2022
ZnNb ₂ O ₆ + (5%)TiO ₂	24,8	11588	-97,64	Próprio autor, 2022
ZnNb ₂ O ₆ + (10%)TiO ₂	25,6	13112	-62,93	Próprio autor, 2022
ZnNb ₂ O ₆ + (15%)TiO ₂	26,2	14209	-84,51	Próprio autor, 2022
ZnTiNb ₂ O ₈	34,3	42500	-52,00	(KIM; KIM; HONG, 2000)
ZnTiNb ₂ O ₈	35,5	52500	-60,00	(BAFROOEI <i>et al.</i> , 2020)
ZnNb ₂ O ₆ + CuO	22,1	59500	-65,00	(KIM; KO; HONG, 2001)
ZnNb ₂ O ₆ + CuO	19,9	110000	-44,00	(HSU <i>et al.</i> , 2003)
ZnNb ₂ O ₆ + CuBiV	32,7	67100	-32,61	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003)
ZnNb ₂ O ₆ + V ₂ O ₅	23,8	64000	-50,00	(WANG <i>et al.</i> , 2005)

Fonte: Próprio autor, 2022.

Os resultados obtidos na faixa de micro-ondas utilizando o método de Hakki-Coleman, apresentam boa concordância com os resultados obtidos em outras literaturas (Tabela 13).

4.3.2 Simulação das amostras

Para analisar o comportamento das amostras, atuando com antenas ressoadoras dielétricas é utilizado o método do monopolo para campos distantes, através de um analisador de rede PNA da *Agilent Technologies*, modelo N5230A, onde foi medido a impedância de entrada que avalia o acoplamento com a linha de transmissão e a perda de retorno em função da frequência utilizando o parâmetro de espalhamento S₁₁.

Os dados experimentais do método do monopolo são obtidos usando as amostras cilíndricas sobre o plano de terra acoplado ao *probe* com uma impedância característica de aproximadamente 50Ω . Os resultados obtidos são utilizados nas simulações numéricas realizadas no software *High Frequency Structural Simulator* da empresa Ansoft (HFSS®), os parâmetros utilizados para o experimento do monopolo e simulação numérica são descritos na Tabela 14. Onde a é o raio do cilindro e h é a altura, e_1 é o gap de ar contido na distância entre *probe* para a amostra e e_2 é o gap de ar encontrado na distância do plano de terra para a amostra, utilizados para ajustar as impedâncias experimentais com os valores simulados. Os valores de a , h e $tg \delta$ são os mesmos obtidos no método Hakki-Coleman (Tópico 4.3), já ϵ_r' possui erros abaixo de 5% em comparação com os mesmos parâmetros obtidos no método Hakki-Coleman.

Na Figura 45 é apresentado o gráfico do coeficiente de reflexão Γ (em dB) também chamada perda de retorno em função da frequência. Este gráfico traz importantes indicações sobre as possibilidades de utilização do material, quanto menor o valor do coeficiente de reflexão Γ melhor será a eficiência de uma antena ressoadora dielétrica (ARD) na frequência de ressonância (LUK; LEUNG, 2003).

Tabela 14 – Parâmetros utilizados na simulação das amostras.

AMOSTRAS	a (mm)	h (mm)	a/h	Permissividade (ϵ_r')	$tg \delta$	e_1 (μm)	e_2 (μm)
ZNO	6,53	6,59	0,991	22,40	3,25E-04	200	50
ZNO5	6,57	6,55	1,003	24,24	1,32E-04	124	28
ZNO10	6,55	6,51	1,007	24,45	9,56E-05	200	59
ZNO15	6,59	6,51	1,012	25,38	7,22E-05	150	30

Fonte: Próprio autor, 2022.

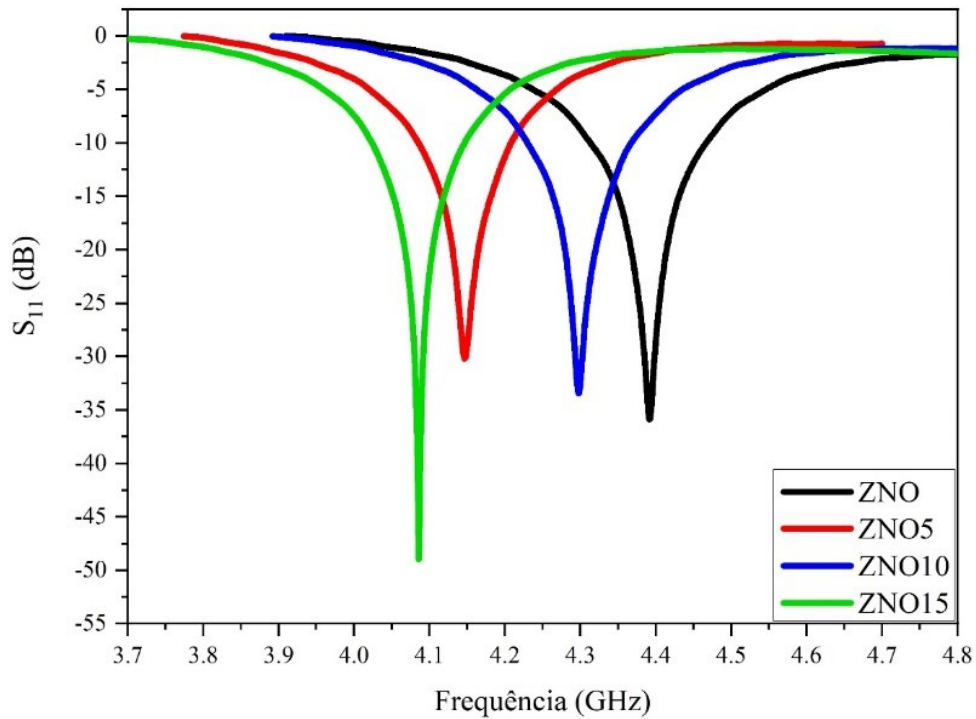
A perda de retorno (P_r) indica a relação entre a energia fornecida ao ressoador e a energia que retorna ao analisador de rede devido à correspondência de impedância entre a fonte de alimentação e o ressoador (Tópico 2.2.4), esse parâmetro é de grande importância para a telecomunicação. Valores de perda de retorno próximos a 0 (zero) dB indicam que toda a energia é devolvida à fonte, valores abaixo de -10dB são considerados critérios práticos para uso (LUK; LEUNG, 2003; PETOSA, 2007). As medidas obtidas no HFSS demonstram valores de S_{11} abaixo de -10 dB como descrito na Tabela 15, com estes valores, indica sua aplicação como ARD. Todas as amostras apresentam a frequência de ressonância na faixa de 4,085 GHz a 4,3916GHz que está contido na banda C (4,0 a 8,0 GHz). Com essa faixa de frequência, um exemplo para aplicação desses dispositivos dielétricos como uma antena ressoadoras dielétrica é na faixa de banda C para realizar funções especiais, como comunicação de rede local, interação de informações de satélite e detecção de informações de radar (LONG *et al.*, 2017).

Tabela 15 – Características das curvas de perdas de retorno (S_{11}) em dB e frequência de ressonância.

AMOSTRAS	f_r (GHz)			S_{11} (dB)		
	Sim.	Exp.	Erro (%)	Sim.	Exp.	Erro (%)
ZNO	4,3916	4,3920	0,0088	-35,8668	-37,9197	5,4138
ZNO5	4,1461	4,1469	0,0183	-30,1922	-30,1772	0,0497
ZNO10	4,2978	4,2980	0,0052	-33,4262	-35,0713	4,6907
ZNO15	4,0857	4,0860	0,0076	-48,9496	-46,8154	4,5588

Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 45 – Parâmetro S_{11} experimental de todas as amostras.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Podemos observar seguindo a Figura 45, que a adição de TiO_2 provocou uma redução no valor da frequência de ressonância, também é possível perceber que a adição de 15% de TiO_2 (ZNO15) possui os menores valores de perda de retorno. Isso pode ser explicado pela relação entre a frequência ressoante do modo HE_{118} com a permissividade e as dimensões da amostra que influencia a resposta da DRA (DE MORAIS *et al.*, 2018), conforme a Equação 4.1 (PETOSA; ITTIPIBOON, 2010):

$$f_{\text{HE}_{118}} = \frac{6,324 \cdot c}{2\pi a \sqrt{\epsilon' + 2}} \left[0,27 + 0,36 \left(\frac{a}{2h} \right) + 0,02 \left(\frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

Além da frequência de ressonância e da perda de retorno, também é possível determinar a largura de banda, das amostras. Os valores da largura de banda dos compósitos são

determinados na Tabela 16. A adição do TiO_2 provocou uma redução nos valores de largura de banda, onde temos o menor valor de largura de banda para a amostra ZNO15.

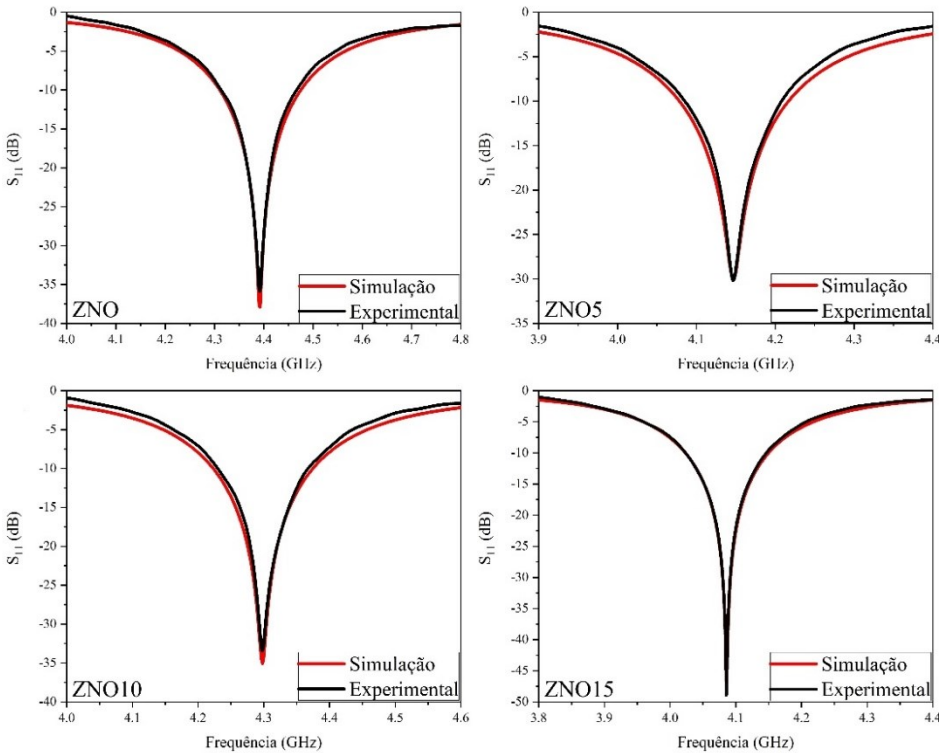
Tabela 16 – Valores experimentais e simulados do $\text{BW}_{(-10\text{dB})}$, da resistência e reatância das antenas.

AMOSTRAS	$\text{BW}_{(-10\text{dB})}$ (MHz)			$R(\Omega)$		$X(\Omega)$	
	SIM.	EXP.	ERRO (%)	SIM.	EXP.	SIM	EXP
ZNO	164,00	153,21	7,04	48,9222	50,7644	-1,1719	1,0275
ZNO5	136,80	122,63	11,56	48,8206	48,5416	-2,8213	-2,6832
ZNO10	149,50	136,93	9,18	50,7938	50,6784	1,9969	1,6413
ZNO15	125,00	122,29	2,22	49,9499	50,1054	-0,3532	0,4445

Fonte: Próprio autor, 2022.

Na Figura 46 temos a comparação dos gráficos obtidos experimentalmente com os resultados encontrados através da simulação numérica utilizando o *software* HFSS. Os valores extraídos são descritos na Tabela 15, onde temos uma boa concordância das frequências de ressonância experimentais e simulados, onde o maior erro relativo encontrado é de 0,018% para a amostra ZNO05, resultados semelhantes são obtidos no parâmetro S_{11} , onde o maior erro relativo ocorre na amostra pura (ZNO) com o valor de 5,41%.

Figura 46 – Perda de retorno para as amostras; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.

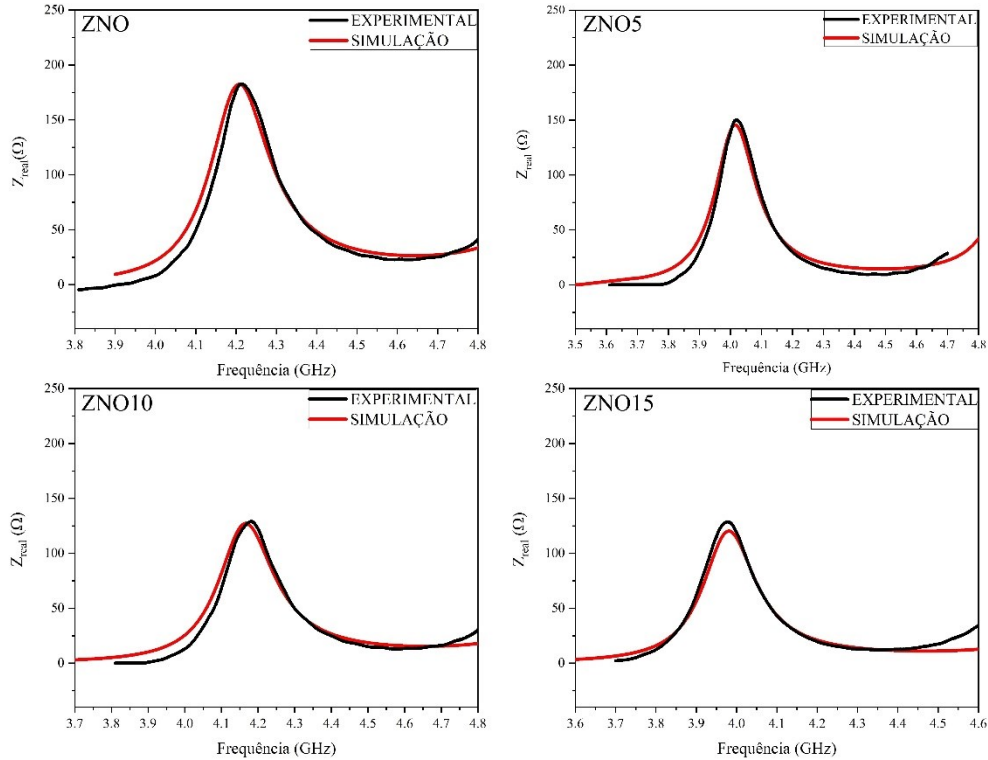


Fonte: Próprio autor, 2022.

Outros resultados obtidos são os da impedância complexa, Z' e Z'' em função da frequência de ressonância, dados esses apresentados na Tabela 16. O comportamento da parte real da impedância (Z') é mostrado na Figura 47, onde é possível perceber um bom ajuste entre as curvas simuladas e experimentais em todas as amostras, as pequenas diferenças entre as curvas estão relacionadas com os gaps de ar entre a amostra e o aparato experimental (JUNKER; KISHK; GLISSON, 1994). O mesmo é visto na Figura 48, que descreve a dependência da parte imaginária da impedância (Z'') com a frequência. Os resultados vistos apontam para um bom casamento de impedância para todas as amostras, o que valida os resultados dos parâmetros obtido.

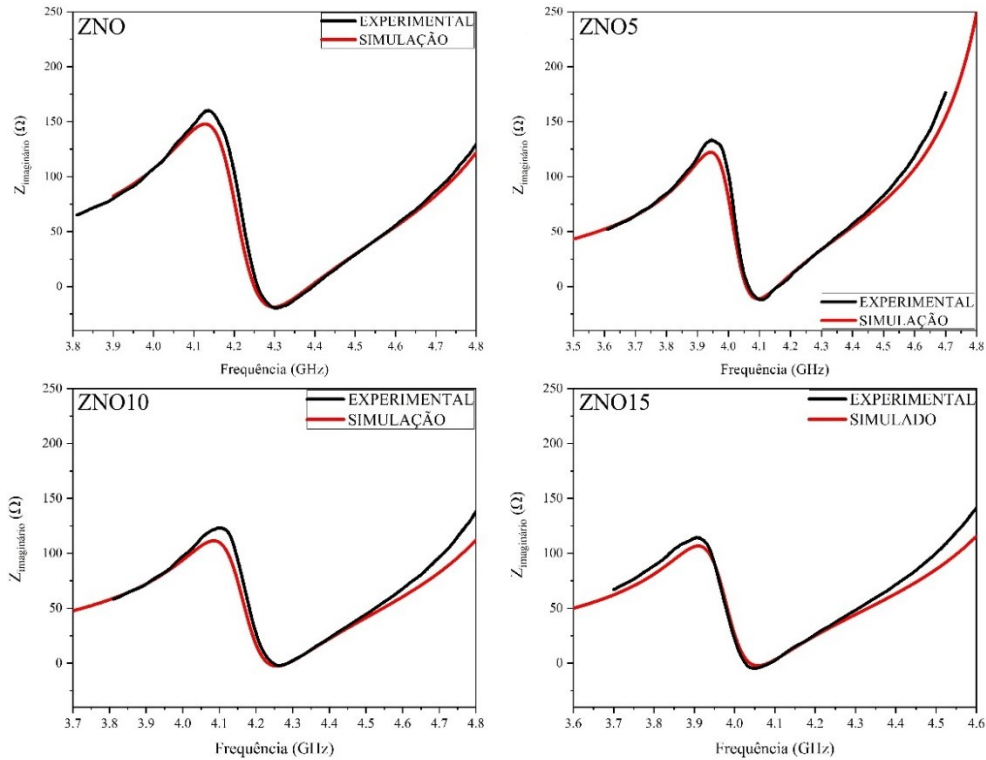
A Figura 49 mostra os gráficos das Cartas de Smith de todas as amostras. Esse tipo de gráfico é amplamente utilizado para obter os valores de impedância ($Z = R + jX$). Pela carta de Smith é possível identificar pela parte superior do gráfico (eixo positivo) uma reatância positiva ou reatância indutiva, já na parte inferior (eixo negativo), os pontos indicam uma reatância negativa ou reatância capacitiva (CHEN *et al.*, 2004; POZAR, 2012).

Figura 47 – Gráfico da parte real da impedância em função das frequências para as amostras; ZNO, ZNO5, ZNO10 e ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 48 – Gráfico da parte imaginária da impedância em função das frequências para as amostras; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.

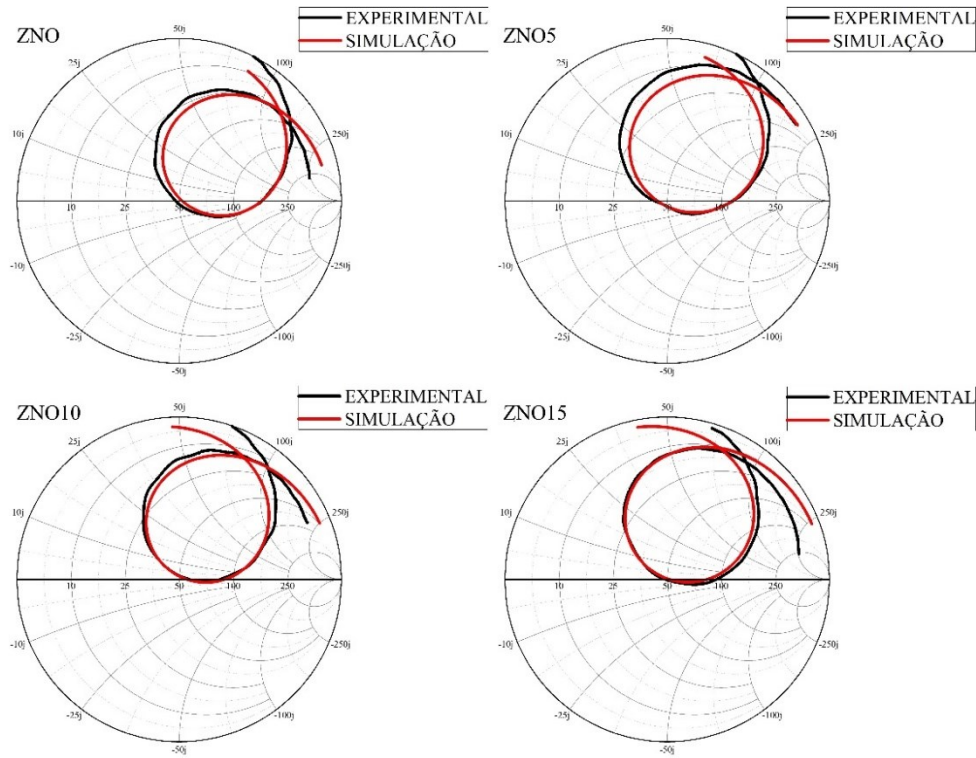


Fonte: Próprio autor, 2022.

Os gráficos confirmam o bom ajuste de impedância. O laço da carta de Smith está localizado na região com os maiores valores de impedância, com valores positivos da reatância, isso pode ser observado para todas as amostras, esse resultado indica que na ressonância as amostras possuem um comportamento indutivo. Além disso, com a adição do TiO_2 é possível perceber um leve deslocamento no sentido para os valores de reatâncias menores (sentido anti-horário) do laço das cartas, tendendo para reatâncias mais positivas, o que indica um pequeno comportamento resistivo.

As pequenas divergências entre as curvas simuladas e experimentais podem ser esclarecidas pelas distâncias entre as ARDs (gaps de ar) com o aparato experimental com o modelo simulado, esses gaps de ar foram definidos para a simulação numérica conforme a Tabela 14, já para o experimento os gaps de ar são pequenos, ficando difícil mensurar essas distâncias entre amostra e aparato experimental.

Figura 49 – Carta de Smith das amostras; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A simulação numérica possibilita obter alguns parâmetros das ARDs para campo distantes, com isso, é possível coletar as informações necessárias para calcular os valores de diretividade, ganho e eficiência das antenas com e sem dopagem de TiO_2 , com o auxílio do *software* HFSS (Tabela 14). A Tabela 17 possui os alguns parâmetros das ARDs como Diretividade e Ganho (Tópico 2.5). Percebe-se um aumento dos valores de diretividade (D) e ganho (G) com o incremento do dióxido de titânio, onde os maiores valores de D e G é da amostra ZNO15, os resultados de eficiência são maiores que 98% para todas as amostras. Um modelo de diagrama de radiação para campos distantes do ganho total é ilustrado na Figura 50.

Tabela 17 – Diretividade, Ganho, Potência de entrada, Potência radiada e eficiência de radiação.

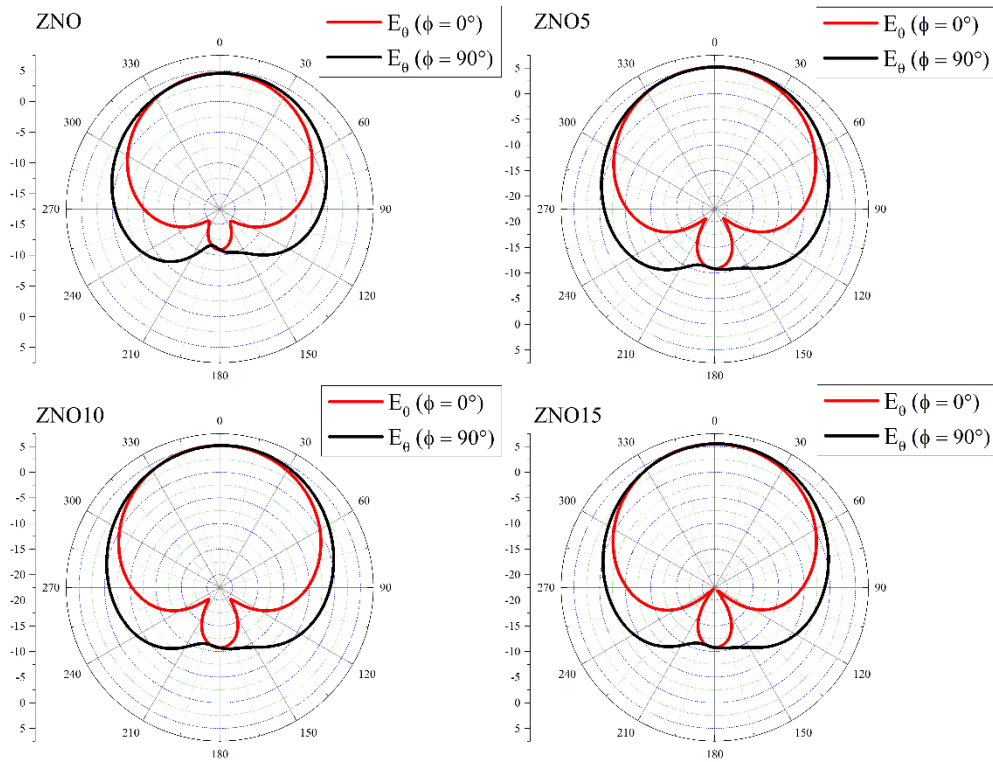
AMOSTRAS	Diretividade (dB)	Ganho (dB)	P_{in} (mW)	P_{rad} (mW)	Eficiência (%)
ZNO	2,95	2,90	2,22	2,18	98,56
ZNO5	3,36	3,33	10,20	10,12	99,20
ZNO10	3,37	3,34	9,84	9,77	99,33
ZNO15	3,62	3,59	10,70	10,61	99,15

Fonte: Próprio autor, 2022.

Os diagramas de radiação de campo do ganho total são plotados em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ em função de θ variando de 0 a 360° . É visível pela Figura 50 que a maior radiação ocorre na

direção $\theta = 0^\circ$, por esse gráfico é possível mostrar outra forma de verificar o que foi apresentado na Tabela 17, temos um comportamento de radiação análogo para todas as amostras.

Figura 50 – Diagrama de radiação do ganho; ZNO; ZNO5; ZNO10; ZNO15.



Fonte: Próprio autor, 2022.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a síntese da matriz cerâmica ZNO e seus compósitos com TiO_2 foram realizadas com sucesso. Através dos resultados de difração de raios-X e do refinamento de Rietveld foi possível identificar a presença de uma única fase, mesmo com a adição do dióxido de titânio em todas as amostras. O ensaio de picnometria demonstrou que a dopagem do ZNO com o TiO_2 provocou um aumento densificação das amostras, com valores acima de 96%.

A análise da espectroscopia de impedância para todas as amostras foi realizada com temperaturas variando de 340 °C a 460 °C. Na faixa de radiofrequência, as análises de espectroscopia de impedância indicam que as adições do TiO_2 influenciam nos resultados dos parâmetros do ZNO. De modo geral, os valores da permissividade crescem com a adição TiO_2 e diminuem com o aumento da frequência e as perdas dielétricas crescem com o incremento de dióxido de titânio e reduzem os valores para maiores frequências.

Na faixa de micro-ondas os resultados mostram que a adição do TiO_2 no niobato de zinco resultou no aumento das permissividades de todas as amostras, onde para o ZNO puro, o valor da permissividade é de 23,08, já a amostra ZNO com a adição de 15% de dióxido de titânio, obteve o valor da permissividade de 26,19. O fator de qualidade também cresceu com a adição do TiO_2 .

A estabilidade térmica do ZNO apresentou $\tau_f = -88,95 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, com a adição do dióxido de titânio, o resultado mais próximo da estabilidade térmica foi para a amostra ZNO10 com $\tau_f = -62,93 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, isso indica que outros estudos devem ser realizados, novas dopagens entres os materiais ZNO e TiO_2 , podem proporciona uma estabilidade térmica com $\tau_f = 0$, pois, não existe nenhum resultado reportado na literatura de τ_f para o composto $\text{ZnNb}_2\text{O}_6 + (\%) \text{TiO}_2$.

Os ensaios realizados para a aplicação desses materiais como antenas ressoadoras dielétricas mostraram resultados satisfatórios referentes aos parâmetros de antena, com valores de eficiência acima de 98%, valores de ganho entre 2.9dB e 3.6dB e perdas de retorno abaixo de -30dB.

Os resultados de ensaios sobre o composto ZnNb_2O_6 puro e das amostras com dopagem de 5%, 10% e 15% de TiO_2 ; demonstram um potencial de aplicação em dispositivos de RF e MO. As amostras tiveram bons valores de permissividade e de tangente de perdas. Na faixa de RF, é possível inferir a utilização dessas amostras para o uso como capacitores. Já na faixa de MO, revela-se um potencial para o uso como ressoadores dielétricos, útil para a aplicação em

dispositivos como antena ressoadora dielétrica (ARD), em sistemas de comunicações via satélite, operando na banda C.

REFERÊNCIAS

- ABREU, R. F. et al. Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) for microwave applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 6, p. 7034–7048, 15 mar. 2021a.
- ABREU, T. O. et al. A novel ceramic matrix composite based on $\text{YNbO}_4\text{--TiO}_2$ for microwave applications. **Ceramics International**, n. February, 2021b.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; KEELER, J. **Physical Chemistry**. [s.l.] OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2018.
- BADAPANDA, T. et al. Dielectric relaxation on $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ ceramic. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 2–3, p. 863–870, 2012.
- BAFROOEI, H. B. et al. High-performance $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ microwave dielectric ceramics produced from $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{--TiO}_2$ nano powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 834, p. 155082, set. 2020.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory**. 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- BALANIS, C. A. **ADVANCED ENGINEERING ELECTROMAGNETICS**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- BEZERRA, J. W. O. et al. Dielectric Resonator Antennas with Frequency Stability Under Severe Temperature Variations Based on $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ Ceramic Matrix Added with Bi_2O_3 . **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 12, p. 7272–7280, 2018.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. [s.l.: s.n.].
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: AN INTRODUCTION**. 7. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramics Materials Science and Engineering**. New York: Springer, 2007.
- CASTRO, A. J. DE N. DE. **Estudo das Propriedades Dielétricas da Matriz Cerâmica $\text{FeNbTiO}_6:(\text{ZnO})_x$ para aplicações em Radiofrequência (RF) e Micro-ondas**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2014.
- CHANG, K. **RF and Microwave Wireless Systems**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- CHEN, L. F. et al. **Microwave Electronics**. [s.l.] Wiley, 2004.
- CHOWDARI, B.; GOPALAKRISHNAN, R. ac conductivity analysis of glassy silver iodomolybdate system☆. **Solid State Ionics**, v. 23, n. 3, p. 225–233, abr. 1987.
- CHU, X. et al. A new high- $Q \times f$ $\text{Li}_4\text{NbO}_4\text{F}$ microwave dielectric ceramic for LTCC applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 4344–4351, 2021.
- COHN, S. B. Microwave Bandpass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 16, n. 4, p. 218–227, abr. 1968.
- COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 4, p. 341–351, 1941.
- COSTA, M. M.; PIRES JÚNIOR, G. F. M.; SOMBRA, A. S. B. **Dielectric and impedance properties' studies of the of lead doped (PbO)- Co_2Y type hexaferrite ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(\text{Co}_2\text{Y})$)** **Materials Chemistry and Physics**, 2010.
- DASTGERDI, N. S.; ASADIAN, K.; EBADZADEH, T. Microstructural and microwave dielectric properties of ZnNb_2O_6 ceramics prepared through microwave sintering. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART A, p. 14335–14339, 2014.
- DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 12, p. 1484–1490, 1951.

DE MORAIS, J. E. V. et al. RF and Microwave Electrical Properties Study of the Magneto-Dielectric Resonator Antenna of the Matrix Composite $[\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{SFO})_{1-x}\text{-BiFeO}_3(\text{BFO})_x]$. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 10, p. 6144–6152, 2018.

DE MORAIS, J. E. V. et al. Effects of TiO_2 Addition on the Radio-Frequency Properties of the $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ Matrix. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 3, p. 2211–2221, 2020.

DEBYE, P. J. W. **Polar Molecules**. New York: The Chemical Catalog Company, 1929.

DENG, J. Y. et al. Optimization of sintering behavior and microwave dielectric properties of LaNbO_4 ceramics with NiO/CoO additive. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 859, p. 158378, 2021.

DO NASCIMENTO, J. P. C. et al. Effect of (Pr-Yb) Co-doping on the Luminescence and Dielectric Behaviour of LaNbO_4 Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 10, p. 6016–6023, 2020.

DUTTA, A.; BHARTI, C.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation in $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 19–20, p. 3389–3393, 2008.

FERNANDES, T. S. M. **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3:(\text{B}_2\text{O}_3)_y$ PARA USO EM ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA)**. [s.l.] Elsevier Butterworth-Heinemann, 2012.

FREITAS, D. B. DE. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) ADICIONADA COM Bi_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2012.

FRITSCH GMBH. **Operating Instructions**. Idar oberstein: [s.n.], v. 1

FUNKE, K. Jump relaxation in solid electrolytes. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 111–195, jan. 1993.

FURTADO, J. **Correlações Entre Fenômenos De Grão E De Contornos De Grão E O Desempenho De Cerâmicas Varistoras**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

GRIFFITHS, D. J. **INTRODUCTION TO ELECTRODYNAMICS**. 4. ed. [s.l.] Pearson Education, Inc., 2013.

GUO, L. et al. Synthesis of ZnNb_2O_6 powder with rod-like particle morphologies. **Ceramics International**, v. 34, n. 7, p. 1783–1785, set. 2008.

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.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física - Eletromagnetismo - Volume 3**. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v. 8, n. C, p. 161–210, 1967.

HSU, C.-S. et al. Improved high-Q microwave dielectric resonator using CuO -doped MgNb_2O_6 ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 6, p. 1091–1099, maio 2003.

ITTIPIBOON, A. et al. 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. **Dielectric relaxation in solids**. London: Chelse Dielectrics Press Limiteds, 1983.

JUNKER, G. P.; KISHK, A. A.; GLISSON, A. W. Input Impedance of Dielectric Resonator Antennas Excited by a Coaxial Probe. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 42, n. 7, p. 960–966, 1994.

KANG, S. J. L. **Sintering: Densification, grain growth & microstrusture**. [s.l.] Elsevier Butterworth Heinemann, 2005.

KAO, K. C. Electric Polarization and Relaxation. In: **Dielectric Phenomena in Solids**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2004. p. 41–114.

KIM, D.-W.; KIM, D.-Y.; HONG, K. S. Phase Relations and Microwave Dielectric Properties of $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2$. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 6, p. 1331–1335, jun. 2000.

KIM, D. W.; KO, K. H.; HONG, K. S. Influence of Copper(II) Oxide Additions to Zinc Niobate Microwave Ceramics on Sintering Temperature and Dielectric Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 6, p. 1286–1290, 2001.

KUMAR, A. et al. Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 150–159, 2006.

LEE, H.-J. et al. DIELECTRIC PROPERTIES OF MNb₂O₆ COMPOUNDS (WHERE M = Ca, Mn, Co, Ni, OR Zn). **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 7, p. 847–855, jul. 1997.

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

LONG, C. et al. Flaky core-shell particles of iron@iron oxides for broadband microwave absorbers in S and C bands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 735–741, 2017.

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.

LUK, K. M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antenna**. Hertfordshire: RESEARCH STUDIES PRESS LTD., 2003.

MAEDA, M.; YAMAMURA, T.; IKEDA, T. Dielectric Characteristics of Several Complex Oxide Ceramics at Microwave Frequencies. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 26, n. S2, p. 76, 1 jan. 1987.

MARTINEZ, A. L. **Síntese e crescimento de cristal da fase BiNbO₄**. São Carlos: Editora LTC, 12 jun. 2006.

MARTINS, V. C. **ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ Li₂TiO₃ COM ADIÇÕES DE Al₂O₃ NAS REGIÕES DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2014.

MAXWELL, J. C. VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 155, n. 3, p. 459–512, 31 dez. 1865.

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.

MILLIGAN, T. A. **Modern Antenna Design**. 2. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

MOLITON, A. **Applied Electromagnetism and Materials**. 1. ed. Limoges: Springer Science+Business Media, LLC, 2007.

MONGIA, R. K. et al. Electric-monopole antenna using a dielectric ring resonator. **Electronics Letters**, v. 29, n. 17, p. 1530, 1993.

MONGIA, R. K.; BHARTIA, P. Dielectric resonator antennas—a review and general design relations for resonant frequency and bandwidth. **International Journal of Microwave and Millimeter-Wave Computer-Aided Engineering**, v. 4, n. 3, p. 230–247, 1994.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd., 2003.

NGAMJARUJANA, A. et al. Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of zinc niobate powders synthesized by solid-state reaction. **Materials Letters**, v. 60, n. 23, p. 2867–2872, 2006.

OKUTAN, M. et al. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO₂. **Physica B: Condensed Matter**, v. 364, n. 1–4, p. 300–305, 2005.

OLIVEIRA, P. W. S. DE. **DAS MATRIZES MgTiO₃ (MTO)- CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) e BiNbO₄ – CuO ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS EM MICROONDAS E SUA ESTABILIDADE TERMICA PARA O USO EM SISTEMAS DE COMUNICAÇÃO**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2015a.

OLIVEIRA, R. G. M. DE. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA BiVO₄ E OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO₂ E CaTiO₃ PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

OLIVEIRA, L. DE S. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA (Al₂O₃)_{1-x}-(CaTiO₃)_x E SEU USO COMO ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA**. [s.l.] Instituto federal de educação, ciência e tecnologia do ceará, 2015b.

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≤x/y≤3. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 5-6, p. 475-482, fev. 2006.

PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Hertfordshire, England: Artech House, 2007.

PETOSA, A.; ITTIPIBOON, A. Dielectric resonator antennas: A historical review and the current state of the art. **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, v. 52, n. 5, p. 91-116, 2010.

POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. 4. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2012.

PULLAR, R. C.; BREEZE, J. D.; ALFORD, N. M. N. Characterization and microwave dielectric properties of M²⁺Nb₂O₆ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2466-2471, 2005.

QUAN, B. et al. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 1065-1075, dez. 2017.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering, second edition**. [s.l.: s.n.].

RAO, C. N. R. Chemical synthesis of solid inorganic materials. **Materials Science and Engineering B**, v. 18, n. 1, p. 1-21, 1993.

ROUT, S. K. et al. Electrical anisotropy in the hot-forged CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 6, p. 1144-1149, 2009.

ROUT, S. K. et al. Frequency-temperature response of CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramic prepared by soft chemical route: Impedance and modulus spectroscopy characterization. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 3, p. 917-922, 2010.

SALES, A. J. M. **ESTUDO DE ANTENAS DIELÉTRICAS BASEADAS NA MATRIZ DO COMPOSITO (BiNbO₄)_x-(CaTiO₃)_{1-x} PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2016.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2008.

SEBASTIAN, M. T.; UBIC, R.; JANTUNEN, H. **Microwave Materials and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd., 2017.

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. 3-4, 2012.

SILVA, R. A. et al. Effect of V₂O₅ addition on the structural and electrical properties of CoTiO₃. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. August, p. 107286, 2019.

STANJEK, H.; HÄUSLER, W. Basics of X-ray Diffraction. **Hyperfine Interactions**, v. 154, n. 1-4, p. 107-119, 2004.

SUJIONO, E. H. et al. Structure identification of Nd_{1-x}Y_bxFeO₃ (x = 0.01, 0.05 and 0.10) using Rietveld refinement method. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 3381-3384, 2021.

TIPLER, P. A.; LLELLYN, R. A. **MODERN PHYSICS**. [s.l.] W. H. Freeman and Company, 2012. v. 6

TRIPATHI, P. et al. Effect of PbO-B₂O₃-BaO-SiO₂ glass additive on dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics for radio-frequency applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 127, p. 60-67, 2019.

TRIPATHI, R. et al. Dielectric relaxation of ZnO nanostructure synthesized by soft chemical method. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 2, p. 676-681, 2010.

- WABURG, M.; MÜLLER-BUSCHBAUM, H. ZnTa_2O_6 , ein neuer Vertreter des tri- α - PbO_2 -Typs (mit ergänzenden Daten über ZnNb_2O_6). **ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry**, v. 508, n. 1, p. 55–60, 1984.
- WANG, J. et al. Low-temperature sintered $\text{Zn}(\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x/2)\text{O}_6-2.5x$ microwave dielectric ceramics with high Q value for LTCC application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 392, n. 1–2, p. 263–267, abr. 2005.
- WONG, Y. J.; HASSAN, J.; HASHIM, M. Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO_3 ceramic prepared by solid state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 138–144, 2013.
- YAO, M. et al. Dielectric properties under high electric field for silicon doped alumina thin film with glass-like structure derived from sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 249–255, 2017.
- ZHANG, Y. C. et al. Effects of additives on microstructures and microwave dielectric properties of ZnNb_2O_6 ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 99, n. 1–3, p. 282–285, maio 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE A – VASCONCELOS, T. H.; GOUVEIA, D. X.; BARROS, H. O.; SOMBRA, A. S. B. **Electric properties of the ZnNb_2O_6 ceramic matrix doped with TiO_2 studies for application as a dielectric resonator**. In: Actual Problems of Solid State Physics, 2021, Minsk. IX International Scientific Conference. Minsk, 2021. v. 2. p. 236-239.



Actual Problems of Solid State Physics IX International Scientific Conference

Electric properties of the ZnNb_2O_6 ceramic matrix doped with TiO_2 studies for application as a dielectric resonator

T.H. de Vasconcelos^{1*}, D.X. Gouveia¹, H.O. Barros², and A.S.B. Sombra²

¹ Federal Institute of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, 60040-531, Brazil

² Federal University of Ceará (UFC) - LOCEM, Fortaleza - Ceará, 60755-640, Brazil

* corresponding author e-mail: thiagohfisica@mail.com

Abstract

This work presents the dielectric properties studies of ZnNb_2O_6 matrix doped with (%) TiO_2 . The complex permittivity ϵ^* , $\text{tg}\delta$, return loss of the pure and doped phases are studied in the microwave range. Experimental results and numerical simulation of the return loss and the Smith Chart are presented and compared in a good agreement. The simulated radiation patterns are also presented, indicating a possible application as dielectric resonator antenna (DRA).

Keywords: ZnNb_2O_6 , dielectric properties, DRA.

Introduction

Advances in solid state physics, notably from the 1950s onwards, based on quantum mechanics, provided, over the following decades, a huge scientific and technological impact in economic, on a world scale. This impact extended to all human activities providing the flourishing of consumer goods industries, telecommunications, computers, medicine, aerospace, and its many ramifications. In the telecommunications sector, the miniaturization process has been accompanied by an increase in operating frequencies and by higher frequency bands in order to accommodate a growing number of services and users [1]. Since the work by S.Long (1983) [2] the use of ceramics as dielectric resonators has been proposed. The permittivity values, low ohmic losses, chemical and thermal stability are requirements for practical applications [3]. Composites formed by a ceramic matrix with the addition of another dielectric material, represents a satisfactory route for obtaining solid state resonators as well as dielectric antennas (DRA) [4, 5]. The desired parameters can be achieved by adjusting the relative amount of one of the components. In this way, material-related parameters such as complex permittivity (ϵ^*) and loss tangent can be adjusted, as well as the radiation characteristics.

Experimental

The ZnNb_2O_6 phase (here named ZNO) was obtained by the solid state reaction method [6] from the Nb_2O_5 (VETEC) and the ZnO (VETEC), both 99.9% pure. They were weighed observing the stoichiometry of the reaction, and were ground for 6 hours in a planetary type mill with zirconia balls. Then the ZNO was calcined at 900 °C for 4 hours, and the powdered ZNO was obtained. In addition to the pure matrix, composites were also produced adding the titanium dioxide TiO_2 (VETEC) in molar proportions of 5% (ZNO5), 10% (ZNO10) e 15% (ZNO15). The powders were shaped in cylindrical shape by metal molds and subjected to uniaxial pressure of 98Mpa for 300s and finally sintered at 1150 °C. For the structural analysis of the samples, the X-ray diffraction (XRD) process was using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$) in $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ angular range. XRD results are compared with crystallographic references and refined by the Rietveld method.

Microwave measurements were realized on cylindrical samples, by the Hakki – Coleman method [7]. It was used the *Agilent N5230A network analyzer* (TE₀₁₁ mode), being possible to



ENCONTRO DE OUTONO 2021
SOCIEDADE BRASILEIRA DE FÍSICA
21 a 25 de junho de 2021

STUDIES OF THE DIELECTRIC PROPERTIES IN THE MICROWAVE RANGE OF ZINC NIOBATE ZnNb_2O_6 DOPED WITH TITANIUM DIOXIDE TiO_2

Thiago Henrique de Vasconcelos¹, Helenilson de Oliveira Barros², Daniel Xavier Gouveia¹, Antônio Sergio Bezerra Sombra²,
IFCE/LOCEM¹
UFC/LOCEM²

INTRODUCTION

Ceramic materials have attracted the attention of the scientific community because of their applications in new technologies [1][2]. These devices have high dielectric permittivity values, low dielectric losses and good thermal stability [3], in addition to low production cost and miniaturization possibilities.

OBJECTIVES

The present work presents the synthesis of the zinc niobate ceramic matrix and investigates the effects of the addition of titanium dioxide (TiO_2) in order to study the dielectric properties of the generated composite and the characteristics of the material as a dielectric resonator antenna (DRA).

METHODOLOGY

For the development of the samples the solid state reaction method is used. The ceramic matrix of zinc niobate (ZnNb_2O_6) powder was obtained by calcination process at 1050°C for 4h, then the material receives titanium dioxide (TiO_2) in molar ratio of 15%. The parts are modeled and finally sintered at 1150°C . The ceramic parts are submitted to a dielectric analysis. For the study in the microwave range the Hakki-Coleman method [4]. The computer simulations were performed using the High Frequency Structural Simulator (HFSS) software.

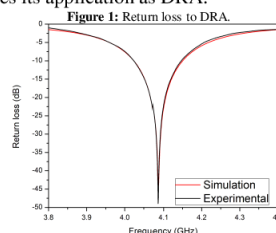
RESULTS AND DISCUSSION

The material is also subjected to the S11 parameter analysis, as the goal of verifying the material as a dielectric resonator antenna (DRA)[5]. The experimental setup is shown in Figure 1. The experimental values obtained are compared with numerical simulations performed in Ansoft's High Frequency Structural Simulator (HFSS®) software, shown in Table 1.

Table 1: Antenna parameters, simulated and experimental.

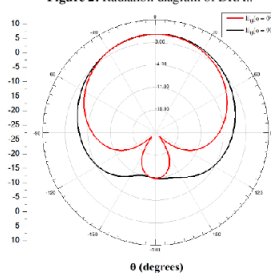
ϵ' EXP	ϵ' SIM	$\tan \delta$ EXP	$\tan \delta$ SIM
26,19	25,38	7,22E-05	7,22E-05
f_{EXP} (GHz)	f_{SIM} (GHz)	$S_{11 \text{ EXP}}$ (dB)	$S_{11 \text{ SIM}}$ (dB)
4,08459	4,086	-48,9396	-45,0272

The data obtained for the studied DRA are shown in Figure 1, where the plot of the return loss (in dB) as a function of frequency can be analyzed. The resonance frequency and bandwidth can be inferred from this graph. The measurements taken indicate return loss values of approximately -45 dB for the simulation and -48 dB for the experiment. With these values below -10 dB it justifies its application as DRA.



To give further confirmation of the performance of the developed sample (DRA), the radiation diagram is illustrated in Figure 7. From the analysis of this diagram, it is possible to collect the necessary information to calculate the gain and efficiency values of the antenna with 15% TiO_2 , with the aid of the HFSS Software.

Figure 2: Radiation diagram of DRA..



CONCLUSIONS

From these results it is possible to infer a good chance of application of the sample as capacitors in RF as well as in microwave (C-band) dielectric resonator antennas.

ACKNOWLEDGMENT



REFERENCES: [1] SEBASTIAN, M. T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. S1: Elsevier Science, 2010. [2] BAFROEI, H. B.; FEIZPOUR, M.; SHAHRALI, A. "High-performance ZnNb_2O_6 microwave dielectric ceramics produced from ZnNb_2O_6 nano powders". *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, v. 834, p. 155082, 2020. [3] SHAHGHOI, N.; ASADIAN, K.; EBADZADEH, T. "Microstructural and microwave dielectric properties of ZnNb_2O_6 ceramics prepared through microwave sintering". *Ceramics International*. Elsevier BV, v. 40, n. 9, Part A, p. 14335–14339, 2014. [4] HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range". *IEEE Trans. Microw. TheoryTech.*, Elsevier BV, v. 8, n. 4, p. 402–410, 1960. [5] LUK, K. M.; LEUNG, K. W. *Dielectric Resonator Antennas*. Hertfordshire, England: Research Studies Press Ltd, 2003.