



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

TICIANE ALENCAR MAGALHÃES

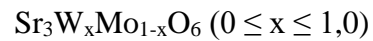
MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DA SOLUÇÃO
SÓLIDA $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1,0$)

FORTALEZA

2017

TICIANE ALENCAR MAGALHÃES

MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DA SOLUÇÃO SÓLIDA



Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M169m Magalhães, Ticiane Alencar.
Microestrutura e caracterização dielétrica da solução sólida $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$ ($0 \leq x \leq 1,0$) /
Ticiane Alencar Magalhães. – 2017.
64 f. : il. color.

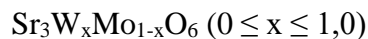
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

1. Solução sólida. 2. Medidas dielétricas. 3. Radiofrequência. 4. Capacitores. I. Título.

CDD 620.11

TICIANE ALENCAR MAGALHÃES

MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DA SOLUÇÃO SÓLIDA



Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovada em 24/08/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antônio Sergio Bezerra Sombra

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

AGRADECIMENTOS

Nesta etapa final desejo expressar os meus agradecimentos a todos os que estiveram comigo nos mais diversos momentos desta caminhada.

A Deus pelas maravilhas que tens operado, eu quisera anunciá-las e manifestá-las, mas são mais do que se podem contar.

Aos meus pais e irmãos, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, um agradecimento muito especial, pela ajuda e orientação neste trabalho, pela confiança, paciência e apoio.

Ao Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva, pela partilha de conhecimentos e experiências, confiança depositada e a liberdade concedida.

Ao prof. Dr. Antônio Sergio Bezerra Sombra e prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia componentes da banca examinadora, pela gentileza na aceitação do convite.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pela grande oportunidade de integrar seu quadro discente.

Ao Laboratório de Raios-X - LRX (multiusuários) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelas medidas de raios-X.

A Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas de curso, pelas discussões no decorrer das disciplinas obrigatórias, pelas valiosas horas de convívio e boas recordações dos momentos de cumplicidade.

Aos colegas do Grupo de Química de Materiais Avançados - GQMat, pela ajuda e momentos de descontração, jamais esquecerei esses anos de convivência.

Aos colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais - LOCEM, pelo ótimo ambiente de trabalho e respeito.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ, pela bolsa concedida.

A todos vocês meus sinceros agradecimentos.

“Não andem ansiosos por coisa alguma, mas em tudo, pela oração e súplicas, e com ação de graças, apresentem seus pedidos a Deus. E a paz de Deus, que excede todo o entendimento, guardará os seus corações e as suas mentes em Cristo Jesus.”

(Filipenses 4:6,7)

RESUMO

Os óxidos do tipo dupla perovskita apresentam relevantes propriedades tais como, moderada-alta permissividade dielétrica relativa (ϵ_r), baixa tangente de perda dielétrica ($tg \delta$) e boa estabilidade térmica. As quais têm sido amplamente estudadas pela física do estado sólido para fins tecnológicos. Nesse sentido, este trabalho aborda a rota de obtenção da solução sólida $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$ ($0 \leq x \leq 1,0$) por reação do estado sólido, onde as fases cristalinas foram confirmadas por Difração de Raios-X (DRX). A variação nas concentrações de Mo e W foi realizada com o objetivo de estudar a sua influência nas propriedades dielétricas do material final. A ϵ_r e $tg \delta$ diminuíram com o aumento na frequência do sinal aplicado em todas as amostras a temperatura ambiente. Outro aspecto importante é que, com as adições de W, houve uma diminuição na ϵ_r e $tg \delta$. Entretanto, os maiores valores foram para as amostras com $x = 0,8$; $x = 0,9$ e Sr_3WO_6 (SWO). Foi observado que o valor da ϵ_r aumenta com o aumento da temperatura. Adicionalmente, foi visto a presença de relaxação dielétrica dependente da temperatura, onde os tempos de relaxação (τ) diminuem com o aumento da temperatura. As medidas de energia de ativação (E_a), obtidas através da componente real da condutividade (σ') e componentes imaginárias da impedância (Z'') e do módulo elétrico (M''), com variação de temperatura, foram atribuídas ao mesmo processo termo-ativado devido a obtenção de valores próximos. Para o coeficiente de temperatura da permissividade ($TC\epsilon$) foram obtidos valores com variações nas regiões de baixa e alta frequência para todas as amostras, onde as adições de 0,4 a 0,6 de W mostraram pouca dependência. Através dos dados do diagrama de Nyquist foi identificado a presença de processos de relaxação, modelados por circuitos equivalentes R-CPE em paralelo, no intuito de conhecer as contribuições de grão, contorno de grão e interface eletrodo-amostra. Portanto, os processos elétricos no material dependem da temperatura e são resultantes dos fenômenos de relaxação. Dessa forma, foi confirmada a importância dos óxidos sintetizados para a aplicação como elementos capacitivos com moderada ϵ_r e baixa $tg \delta$, apresentando pequenas variações com o incremento da temperatura, dentro da região de frequência de 100 Hz - 1 MHz.

Palavras-chave: Solução sólida; Medidas dielétricas; Radiofrequência; Capacitores.

ABSTRACT

The oxides of the double perovskite type have relevant properties, such as moderate-high relative dielectric permittivity (ϵ_r), low dielectric loss tangent ($\tan \delta$) and good thermal stability. These have been extensively studied by solid-state physics for technological purposes. In this sense, this work approaches the route of obtaining the solid solution $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1,0$) by solid state reaction, where the crystalline phases were confirmed by powder X-ray diffraction (PXRD). The variation in the concentrations of Mo and W was carried out in order to study this influence on the dielectric properties of the final material. A ϵ_r and $\tan \delta$ decreased with increasing signal frequency applied to all samples at room temperature. Another important aspect is that, with the additions of W, there was a decrease in ϵ_r and $\tan \delta$. However, the highest values were for the samples with $x = 0.8$; $x = 0.9$ and Sr_3WO_6 (SWO). It was observed that the value of ϵ_r increases with increasing temperature. Additionally, was observed the presence of temperature-dependent dielectric relaxation, where the relaxation times (τ) decrease with increasing temperature. The activation energy (E_a) measurements obtained through the real conductivity component (σ') and imaginary components of the impedance (Z'') and electrical modulus (M''), with temperature variation, were attributed to the same thermo-activated process due to obtaining close values. For the permittivity temperature coefficient ($TC\epsilon$) were obtained values with variations in the low and high frequency regions for all the samples, where the additions of 0.4 to 0.6 W showed little dependence. Through the data of the Nyquist diagram was identified the presence of relaxation processes, modeled by R-CPE circuits in parallel, in order to know the contributions of grain, grain boundary and electrode-sample interface. Therefore, the electrical processes in the material depend on the temperature and are the result of the relaxation phenomena. Thus, the importance of the oxides synthesized for the application as capacitive elements with moderate ϵ_r and low $\tan \delta$ was confirmed, presenting small variations with the increase of the temperature, within the region of frequency of 100 Hz - 1 MHz.

Keywords: Solid solution; Dielectric measurements; Radiofrequency; Capacitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ordenação dos cátions no sítio B em perovskitas do tipo $A_2BB'O_6$, (a) caso mais comum conhecido como rock – salt ou ordenamento 1:1, (b) em camadas e (c) colunas.	21
Figura 2 -	Possíveis composições $A_2BB'O_6$ com $A = Sr$ relatadas na literatura. Os cátions B e B' são representados pela coluna esquerda e linha superior, respectivamente. A cor verde indica compostos de perovskitas sintetizados a pressão ambiente, ou roxo para os estabilizados usando síntese de alta pressão ou alta pressão parcial de oxigênio, amarelo para a estequiometria $A_2BB'O_6$ com uma estrutura hexagonal não perovskita e vermelho são inclusos os casos que a fase de composição $A_2BB'O_6$ não forma.	22
Figura 3 -	Estrutura cristalina cúbica da cerâmica SMO.	24
Figura 4 -	Na estrutura cristalina γ -SWO, os poliedros azuis são os octaedros WO_6 levemente distorcidos da posição ideal e os octaedros verdes são os rotacionados por $\sim 45^\circ$. No centro dos octaedros, as esferas azuis ou verdes representam os átomos de W e nos vértices as esferas vermelhas são os átomos de oxigênio. As esferas roxas e laranjas são os átomos de Sr (sítio B) de 7 e 8 coordenadas, respectivamente, e as esferas brancas são os átomos de Sr (sítio A).	26
Figura 5 -	Fluxograma para a obtenção e caracterização dos <i>pellets</i>	28
Figura 6 -	Padrões de DRX, à temperatura ambiente, das fases puras.	32
Figura 7 -	Difratogramas das soluções sólidas $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$ calcinadas a 1423 K por 6h.	34
Figura 8 -	Micrografia das pastilhas $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$: (a) SMO; (b) $Sr_3W_{0,1}Mo_{0,9}O_6$; (c) $Sr_3W_{0,2}Mo_{0,8}O_6$; (d) $Sr_3W_{0,3}Mo_{0,7}O_6$; (e) $Sr_3W_{0,4}Mo_{0,6}O_6$; (f) $Sr_3W_{0,5}Mo_{0,5}O_6$; (g) $Sr_3W_{0,6}Mo_{0,4}O_6$; (h) $Sr_3W_{0,7}Mo_{0,3}O_6$; (i) $Sr_3W_{0,8}Mo_{0,2}O_6$; (j) $Sr_3W_{0,9}Mo_{0,1}O_6$ e (k) SWO com ampliação de 10000X.	36
Figura 9 -	ϵ_r em função da frequência, a temperatura ambiente, para as amostras $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$ sinterizadas a 1523 K.	38
Figura 10 -	Dependência da $tg \delta$ com a frequência para as amostras $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$, a temperatura ambiente.	39

Figura 11 -	Z'' em função da frequência com a variação da temperatura para as amostras (a) SMO; (b) $Sr_3W_{0,1}Mo_{0,9}O_6$; (c) $Sr_3W_{0,2}Mo_{0,8}O_6$; (d) $Sr_3W_{0,3}Mo_{0,7}O_6$; (e) $Sr_3W_{0,4}Mo_{0,6}O_6$; (f) $Sr_3W_{0,5}Mo_{0,5}O_6$; (g) $Sr_3W_{0,6}Mo_{0,4}O_6$; (h) $Sr_3W_{0,7}Mo_{0,3}O_6$; (i) $Sr_3W_{0,8}Mo_{0,2}O_6$; (j) $Sr_3W_{0,9}Mo_{0,1}O_6$ e (k) SWO.	43
Figura 12 -	Comparativo da E_a obtida através da Z'' , M'' e σ' versus composição de W na amostra cerâmica.	46
Figura 13 -	Valores do $TC\varepsilon$ em função da adição de W na fase pura do SMO.	48
Figura 14 -	ε_r em função da temperatura para a série cerâmica $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$	49
Figura 15 -	Diagrama de Nyquist obtidos em diferentes temperaturas para as cerâmicas (a) SMO; (b) $Sr_3W_{0,1}Mo_{0,9}O_6$; (c) $Sr_3W_{0,2}Mo_{0,8}O_6$; (d) $Sr_3W_{0,3}Mo_{0,7}O_6$; (e) $Sr_3W_{0,4}Mo_{0,6}O_6$; (f) $Sr_3W_{0,5}Mo_{0,5}O_6$; (g) $Sr_3W_{0,6}Mo_{0,4}O_6$; (h) $Sr_3W_{0,7}Mo_{0,3}O_6$; (i) $Sr_3W_{0,8}Mo_{0,2}O_6$; (j) $Sr_3W_{0,9}Mo_{0,1}O_6$ e (k) SWO.	51
Figura 16 -	Circuito elétrico equivalente para a cerâmica SMO.	53
Figura 17 -	R e CPE em paralelo para as amostras $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$ com $0,1 \leq x \leq 0,9$	53
Figura 18 -	Configuração do circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros de impedância para a amostra SWO.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Apresentação dos quatro formalismos básicos e suas relações.	17
Tabela 2 - Comportamento da ϵ_r e $tg \delta$ na região de RF para as amostras $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$	41
Tabela 3 - Parâmetros dos circuitos equivalentes derivado dos espectros de impedância das amostras SMO e SWO.	56
Tabela 4 - Parâmetros de ajuste R, P e N obtidos a partir do circuito equivalente das amostras $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ϵ_r	Permissividade dielétrica relativa
$tg \delta$	Tangente de perda dielétrica
DRX	Difração de raios-X
SMO	Sr_3MoO_6
SWO	Sr_3WO_6
τ	Tempo de relaxação
E_a	Energia de ativação
σ'	Componente real da condutividade
$TC\epsilon$	Coefficiente de temperatura da permissividade
R	Resistor
CPE	Elemento de fase constante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RF	Radiofrequência
EIC	Espectroscopia de impedância complexa
EI	Espectroscopia de impedância
ac	Corrente alternada
ω	Frequência angular
Z^*	Impedância complexa
Z'	Componente real da impedância complexa
Z''	Componente imaginária da impedância complexa
Y^*	Admitância complexa
Y'	Componente real da admitância complexa
Y''	Componente imaginária da admitância complexa
M^*	Módulo elétrico complexo
M'	Componente real do módulo elétrico complexo
M''	Componente imaginária do módulo elétrico complexo
ϵ^*	Permissividade dielétrica complexa
ϵ'	Componente real da permissividade dielétrica complexa
ϵ''	Componente imaginária da permissividade dielétrica complexa
I^*	Imitância complexa
I'	Componente real da imitância complexa

I''	Componente imaginária admitância complexa
μ	Fator de inter-relação
C_0	Capacitância no vácuo
LTCC	<i>Low temperature co-fired ceramic</i>
ULTCC	<i>Ultra-low temperature co-fired ceramic</i>
Q_f	Fator de qualidade
τ_f	Coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura
C	Capacitor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Espectroscopia de Impedância Complexa	16
<i>3.1.1</i>	<i>Formalismos ou Funções Elétricas</i>	17
<i>3.1.2</i>	<i>Tangente de Perda Dielétrica</i>	18
3.2	Baixa Temperatura de Queima da Cerâmica (LTCC)	19
3.3	Estruturas do Tipo Dupla Perovskita	20
3.4	Molibdato de Estrôncio (Sr₃MoO₆)	23
3.5	Tungstato de Estrôncio (Sr₃WO₆)	25
3.6	Molibdatos e Tungstatos	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Síntese das Amostras Cerâmicas	29
4.2	Técnica de Caracterização Estrutural	30
<i>4.2.1</i>	<i>Difração de Raios-x</i>	30
4.3	Técnica de Caracterização Morfológica	30
<i>4.3.1</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	30
4.4	Técnica de Caracterização Elétrica e Dielétrica	30
<i>4.4.1</i>	<i>Espectroscopia de Impedância em RF</i>	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	Difração de Raios-X	32
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	35
5.3	Espectroscopia de Impedância Complexa	37
<i>5.3.1</i>	<i>Energia de Ativação</i>	45
<i>5.3.2</i>	<i>Coefficiente de Temperatura da Permissividade</i>	47
<i>5.3.3</i>	<i>Modelagem por circuito equivalente</i>	50
6	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os sistemas de comunicação sem fio vêm passando por uma evolução considerável com aplicações em diversas áreas e setores de telecomunicações, sendo de fundamental importância no mundo moderno [1]. O crescente desenvolvimento da indústria de telecomunicação comercial e os mais modernos sistemas militares, são resultados do aumento na procura por parte da sociedade por novas tecnologias e, com isso, a exigência de uma busca incessante por novos materiais para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, alto desempenho, estabilidade térmica, confiabilidade e baixo custo [2].

Por esse motivo, a indústria ligada ao ramo da comunicação e informática foi levada a desenvolver e melhorar materiais como, condutores, capacitores, isolantes de alta tensão, sensores, entre outros [3]. As cerâmicas dielétricas, são materiais de grande importância para aplicação em dispositivos de eletrônica avançada, pois possuem uma grande variedade e versatilidade de aplicações em microondas e radiofrequência, desempenhando papel fundamental na sociedade global. Uma aplicação desses materiais, é a sua utilização na confecção de capacitores [4].

A partir dessa demanda, muita atenção tem sido dada ao estudo e síntese da família de óxidos perovskitas com estrutura cristalina ABO_3 , onde os sítios A e B são cátions de tamanhos diferentes [5][6]. A substituição do íon B por outros dois íons B e B', dão origem as perovskitas complexas de estequiometria $A_2BB'O_6$, que podem ser estruturalmente ordenadas ou desordenadas [7]. Tais compostos dão origem a uma vasta diversidade de soluções sólidas, que se destacam por possuírem propriedades interessantes [6].

No entanto, essas propriedades não dependem apenas da composição, mas também do método de síntese e do tratamento térmico que pode influenciar tanto na morfologia da superfície, quanto na presença de defeitos [5]. As substituições catiônicas podem resultar em defeitos na perovskita, favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura [8]. Na síntese de óxidos perovskitas é necessária uma metodologia que proporcione um material homogêneo. A literatura reporta uma série de métodos, dentre eles a reação do estado sólido, onde após a mistura e moagem, os pós precursores são submetidos à calcinação, em que reagem para formar a fase desejada.

Neste trabalho, será apresentado o resultado para a obtenção da solução sólida $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$, pela rota de reação do estado sólido, onde foram investigados os efeitos da substituição de Mo por W nas propriedades do material. A confirmação da obtenção das

soluções sólidas foi realizada por difração de raios-X (DRX). A morfologia do material foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo de suas propriedades dielétricas na região de radiofrequência (RF), com variação de temperatura, foram analisadas por espectroscopia de impedância complexa (EIC) para possíveis aplicações das amostras cerâmicas em elementos capacitivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Sintetizar a solução sólida $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, realizar as caracterizações estruturais, morfológicas e dielétricas visando propor sua aplicação em dispositivos eletrônicos que operem em radiofrequência.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar duplas perovskitas do tipo $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1,0$) pelo método de reação do estado sólido;
- Avaliar qualitativamente a obtenção das soluções sólidas, por meio de Difração de Raios-X;
- Obter informações sobre a morfologia do material sintetizado, com o uso da Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Empregar a Espectroscopia de Impedância Complexa, com variação de temperatura, no estudo das propriedades elétricas: permissividade e tangente de perda dielétrica, parte real e imaginária da impedância complexa, coeficiente de temperatura da permissividade e energia de ativação dos materiais cerâmicos produzidos;
- Avaliar o efeito da variação de Mo e W na sinterização das amostras de estequiometria $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$;
- Analisar comparativamente os resultados obtidos para as propriedades dielétricas das cerâmicas $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, em função da composição e da temperatura, e propor aplicações futuras em dispositivos eletrônicos na região de radiofrequência.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Espectroscopia de Impedância Complexa

A técnica de espectroscopia, de modo geral, já vem sendo usada há algumas décadas e estuda, basicamente, a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia consiste em avaliar a resposta de um determinado material quando submetido ao estímulo de um sinal cuja frequência varia dentro de uma determinada faixa. Dentre os diversos tipos de espectroscopias como, espectroscopia eletrônica, de microondas, de ressonância magnética nuclear, Raman, infravermelho, espectroscopia de massa, a espectroscopia de impedância (EI), em particular, é empregada na obtenção de importantes informações acerca do caráter elétrico e dielétrico de uma diversidade de materiais e dispositivos, tão necessárias para o progresso de novas tecnologias em vários ramos da pesquisa científica [9].

A EI é um método empregado de caracterização elétrica que visa a relação de dependência entre a resposta de um sistema e a frequência do estímulo aplicado, para posterior estudo desta resposta, a fim de obter informações das propriedades físicas e químicas do material em estudo. O uso desta ferramenta é relativamente simples uma vez que os dados obtidos podem ser relacionados com as propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos, por meio de grandezas que envolvem variáveis complexas. Mas, isto só é possível por meio de medidas de condutividade em corrente alternada (ac) dentro de uma faixa de frequência entre 10^{-4} Hz e 10^7 Hz. Além disso, podem ser obtidas mais informações tais como mecanismos de condução e de polarização dielétrica [9].

Em EI, as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de impedância complexa, tomadas em um intervalo de frequências. E, então, esses dados experimentais podem ser avaliados através de quatro formalismos complexos: *i*) impedância, Z^* ; *ii*) admitância, Y^* ; *iii*) módulo elétrico, M^* e *iv*) permissividade dielétrica, ϵ^* . Entretanto, qualquer um dos formalismos anteriores pode ser denotado usando uma forma mais geral, chamada de imitância, no qual é representada pela expressão $I^* = I' + jI''$, onde I' e I'' são as componentes real e imaginária da imitância, respectivamente. A Tabela 1 mostra a relação entre os formalismos derivados da impedância elétrica, onde é considerado o fator de inter-relação $\mu = j\omega C_0$, sendo $\omega = 2\pi f$ a frequência angular e C_0 a capacitância no vácuo [9].

Tabela 1 - Apresentação dos quatro formalismos básicos e suas relações.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu\epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	ϵ

Fonte: [9].

3.1.1 Formalismos ou Funções Elétricas

i) impedância complexa, Z^*

As propriedades de impedância são resultantes das polarizações de grão, contorno de grão e interface eletrodo-amostra. A Z^* pode ser expressa pela equação [10]:

$$Z^* = Z' - jZ'' = 1 / j\omega C_0\epsilon^* \quad (1)$$

No capacitor, a impedância é inversamente proporcional à capacitância, ou seja, à capacidade de armazenamento de carga e, então, à polarizabilidade do dielétrico. Em que a parte real (Z') está relacionada com a perda ou dissipação de energia, enquanto a parte imaginária (Z'') está relacionada com o armazenamento de energia no dielétrico [11].

ii) admitância complexa, Y^*

$$Y^* = Y' + jY'' = j\omega C_0\epsilon^* \quad (2)$$

ou seja, é o inverso da impedância, no entanto, diretamente proporcional a permissividade complexa. Assim como na impedância complexa, a parte real (Y'), denominada condutância, está relacionada a efeitos dissipativos do dielétrico, e a parte imaginária (Y''), chamada de susceptância, está relacionada a efeitos de armazenamento de energia no dielétrico [11].

iii) módulo elétrico complexo, M^*

O módulo elétrico é, por definição, a grandeza inversa da permissividade complexa. A resposta dielétrica de materiais não-condutores é explicada pelo módulo complexo. É bastante usado na supressão dos fenômenos de condutividade e polarização e, ainda, para revelar as contribuições dipolares. A parte real do módulo elétrico (M') tem relação com a capacidade de armazenamento de energia do dielétrico e, a parte imaginária (M'') indica a dissipação de energia na estrutura sob a ação do campo elétrico. Assim, os dados do módulo elétrico complexo em termos de parte real e imaginária podem ser escritos como [12]:

$$M^* = M' + jM'' = 1/\varepsilon^* \quad (3)$$

iv) permissividade dielétrica complexa, ε^*

Através do formalismo da permissividade dielétrica obtém-se informações significativas das propriedades elétricas das amostras cerâmicas e é expressa como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4)$$

onde ε' e ε'' são as partes real e imaginária da permissividade dielétrica, respectivamente. A parte real é a medida da polarizabilidade do material [13]. A parte imaginária reflete a perda dissipativa no material [11].

3.1.2 Tangente de Perda Dielétrica

A perda dielétrica refere-se à incapacidade dos dipolos se reorientarem devido a aplicação de um campo elétrico alternado no material dielétrico. Logo, é um parâmetro que quantifica a dissipação de energia elétrica inerente a um material dielétrico [10].

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' = M'' / M' = Z' / Z'' = Y' / Y'' \quad (5)$$

Por definição, é a razão entre a perda de energia por dissipação e o armazenamento de energia devido à orientação dipolar e iônica. Portanto, se $\tan \delta < 1$, o sistema armazena mais energia que dissipa, mas se $\tan \delta > 1$, o sistema dissipa mais energia do que armazena, durante a polarização [11].

3.2 Baixa Temperatura de Queima da Cerâmica (LTCC)

Recentemente, tem surgido uma necessidade em desenvolver cerâmicas com temperaturas de sinterização ultra-baixas ULTCC ($< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) no intuito de reduzir o consumo de energia [14]. Entretanto, materiais ULTCC ainda estão em início de estudo e, atualmente, poucos materiais com boas propriedades estão sendo disponibilizados para aplicações práticas em microeletrônica [15]. Dessa forma, grande parte dos materiais dielétricos de microondas requerem alta temperatura de sinterização ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) para a obtenção de cerâmicas com alto fator de qualidade (Q_f) [14]. Porém, nas últimas décadas a tecnologia LTCC tem atraído bastante atenção devido ao seu uso em microeletrônica, micro sistemas e módulos de microondas como uma abordagem na fabricação de dispositivos altamente integrados, sendo que para aplicações comerciais em LTCC a baixa temperatura de sinterização de até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ é um requisito crítico [15] [16].

A temperatura de sinterização da cerâmica pode ser reduzida de diferentes formas como, a adição de materiais de baixo ponto de fusão (B_2O_3 , CuO e vidro), o uso inicial de materiais com tamanho de partícula reduzida e a busca por novos materiais com baixa temperatura intrínseca de sinterização. O método considerado o mais popular e barato, para reduzir a temperatura de sinterização da cerâmica dielétrica de microondas, é o da adição de auxiliares de sinterização e fluxo de fase líquida [17]. Em trabalhos já realizados, molibdatos, teluretos, tungstos, vanadatos e boratos, foram estudados como materiais dielétricos de microondas com temperaturas de sinterização ultra-baixa [14].

A busca por novas cerâmicas de LTCC tem sido um tópico de pesquisa de grande relevância, voltado principalmente para os sistemas formados por Li, V, W ou Mo como consequência dos baixos pontos de fusão dos seus constituintes. Cerâmicas com Li em sua composição e com estrutura rock – salt, como Li_2TiO_3 e Li_3NbO_4 , são citados por sua baixa temperatura de sinterização e excelentes propriedades dielétricas de microondas. Assim, um composto contendo Li, Mo, W e V, simultaneamente, pode possuir de forma combinada baixa temperatura de sinterização e boas propriedades dielétricas [16].

Em estudos recentes, as cerâmicas dielétricas LiMVO_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) foram preparadas em baixa temperatura de sinterização, onde mostraram boa densificação em temperatura inferior a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ com densidades relativas superiores a 95 %. Na caracterização das propriedades dielétricas de microondas foi obtida uma baixa ϵ de 11 - 14, moderado Q_f 12,46 - 13,26 GHz e tau-f (τ_f) de 101,0 - 163,8 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Uma avaliação entre as propriedades dielétricas de microondas e a estrutura cristalina foi feita com base na ligação de valência,

distorção octaédrica, entre outros. A cerâmica LiMoVO_6 mostrou ser compatível com os eletrodos de Al e Ag, enquanto LiWVO_6 poderia ser compatível com o eletrodo de Al. Logo, os dados da literatura para as amostras cerâmicas LiMVO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) indicam que as mesmas são fortes candidatas para aplicações LTCC [16].

Diversos materiais à base de tungstato têm sido estudados devido à sua baixa $\text{tg } \delta$. Porém, poucos apresentam temperatura de sinterização requerida para aplicação ULTCC. A cerâmica Li_2WO_4 , com estrutura cristalina romboédrica, tem temperatura de sinterização de 650°C , sendo quimicamente compatível com os condutores de Ag e Al. O LiBiW_2O_8 apresenta estrutura monoclinica e sinteriza a 700°C , todavia, não é ideal para aplicações ULTCC, devido à reação fácil com o material de eletrodo de Ag. O sistema binário $\text{PbO}-\text{WO}_3$, com baixo ponto de fusão, tem dois compostos ULTCC, ou seja, PbWO_4 com temperatura de sinterização de 620°C e, Pb_2WO_5 sinterizado a 520°C com estrutura monoclinica. Ambas as fases não reagem com os materiais de eletrodos de Ag ou Al [15].

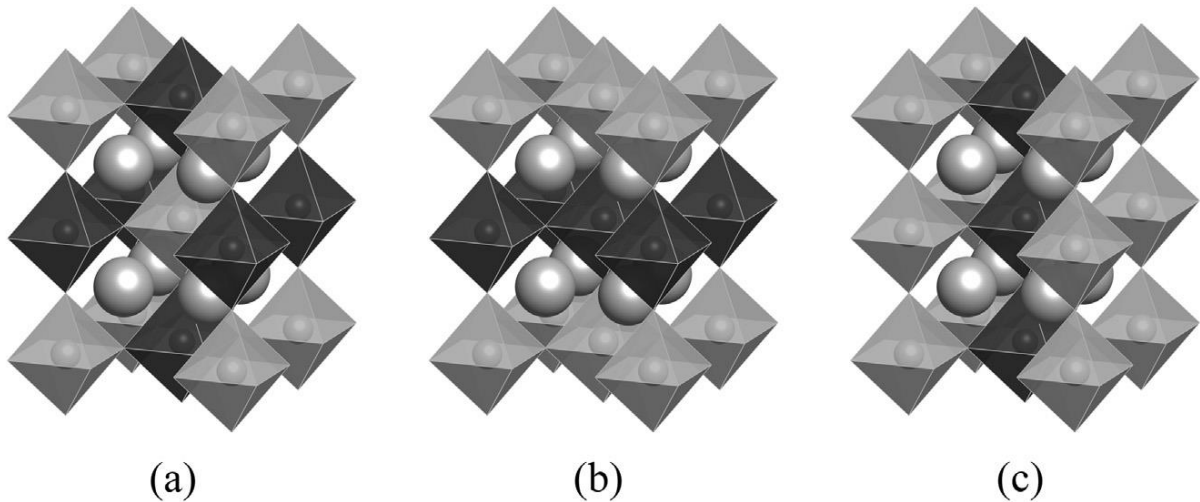
Além disso, na literatura é encontrado diversos materiais à base de tungstatos combinados com molibdatos, que têm temperaturas de sinterização ultra-baixas. Durante estudos, após tratamento térmico do NaAgMoO_4 a 350°C e 400°C , e sinterização com materiais de eletrodos de Ag e Al, onde não houve reação, foi observado uma microestrutura uniforme e homogênea. Entre os materiais ULTCC estudados, o NaAgMoO_4 apresenta a menor temperatura de sinterização. A cerâmica $\text{Te}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_7$, de estrutura monoclinica e temperatura de sinterização de 520°C , apresenta interessantes propriedades dielétricas na região de microondas. O Te_2MoO_7 puro mostrou $\varepsilon = 13,6$; $Q_f = 46,90 \text{ GHz}$ e $\tau_f = -36 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto o $\text{Te}_2(\text{Mo}_{0,95}\text{W}_{0,05})\text{O}_7$ apresentou $\varepsilon = 13,9$; $Q_f = 25,80 \text{ GHz}$ e $\tau_f = -13 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Portanto, os resultados dessa pesquisa mostram que a substituição parcial do Mo por W melhorou o τ_f , entretanto, degradou o Q_f [15].

3.3 Estruturas do Tipo Dupla Perovskita

A estrutura ideal de um óxido de perovskita, ABO_3 , é cúbica, sendo A um cátion de tamanho grande e coordenado a doze íons oxigênio, enquanto B é um cátion de tamanho menor, coordenado octaedricamente. Além disso, para compensar a diferença no tamanho não ideal dos íons, o octaedro BO_6 pode expandir/contrair e inclinar. O cátion pode mudar de sua posição ideal e o octaedro pode ser distorcido devido à instabilidade eletrônica. A substituição parcial dos cátions A e/ou B, em graus variados, é um método comum usado na adaptação de diversas propriedades. Todavia, nas últimas décadas o maior interesse é na substituição dos

íons do sítio B por outros dois cátions B e B', que podem ser estruturalmente ordenados ou desordenados formando uma dupla perovskita do tipo $A_2BB'O_6$. A Figura 1, mostra as três formas que os cátions podem ser ordenados [7][18].

Figura 1 – Ordenação dos cátions no sítio B em perovskitas do tipo $A_2BB'O_6$, (a) caso mais comum conhecido como rock – salt ou ordenamento 1:1, (b) em camadas e (c) colunas.



Fonte: [7].

Cerca de um mil perovskitas $A_2BB'O_6$ são conhecidas com inúmeras propriedades. No entanto, diversas outras composições ainda podem ser sintetizadas. Os métodos tradicionais de síntese por reação do estado sólido, em atmosfera ambiente, são muito usados, mas novos compostos exigem cada vez mais condições não ambientais, como o uso de alta pressão. Os compostos hexagonais $A_2BB'O_6$ em conjunto com os compostos onde $A = Ca$, que não formam uma estrutura perovskita, são possíveis de serem obtidos como perovskita com o uso de alta pressão. E, assim, compostos $A_2BB'O_6$ com um cátion monovalente ocupando o sítio A, são possíveis de serem sintetizados proporcionando, possivelmente, uma ampla gama de propriedades [7].

Os materiais mais estudados em química e física do estado sólido, são os compostos que cristalizam na estrutura da perovskita. A Figura 2, mostra graficamente o caso em que o sítio $A = Sr$. É evidente, a possibilidade de diversas combinações de cátions não estudadas, no entanto, não são todas que vão formar uma estrutura do tipo perovskita [7].

Figura 2 – Possíveis composições $A_2BB'O_6$ com $A = Sr$ relacionadas na literatura. Os cátions B e B' são representados pela coluna esquerda e linha superior, respectivamente. A cor verde indica compostos de perovskitas sintetizados a pressão ambiente, ou roxo para os estabilizados usando síntese de alta pressão ou alta pressão parcial de oxigênio, amarelo para a estequiometria $A_2BB'O_6$ com uma estrutura hexagonal não perovskita e vermelho são inclusos os casos que a fase de composição $A_2BB'O_6$ não forma.

Sr	22	23	25	27	40	41	42	44	51	52	53	72	73	74	75	76	77	83	92
	Ti	V	Mn	Co	Zr	Nb	Mo	Ru	Sb	Te	I	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Bi	U
3	Li																		
11	Na																		
12	Mg																		
13	Al																		
20	Ca																		
21	Sc																		
22	Ti																		
23	V																		
24	Cr																		
25	Mn																		
26	Fe																		
27	Co																		
28	Ni																		
29	Cu																		
30	Zn																		
31	Ga																		
38	Sr																		
39	Y																		
40	Zr																		
45	Rh																		
48	Cd																		
49	In																		
50	Sn																		
57	La																		
58	Ce																		
59	Pr																		
60	Nd																		
62	Sm																		
63	Eu																		
64	Gd																		
65	Tb																		
66	Dy																		
67	Ho																		
68	Er																		
69	Tm																		
70	Yb																		
71	Lu																		
72	Hf																		
73	Ta																		
77	Ir																		
82	Pb																		
83	Bi																		

Fonte: [7].

Os óxidos de perovskita apresentam propriedades, como a condutividade elétrica e a ordem magnética, que são determinadas pelos cátions do sítio B, onde quase todos os elementos da tabela periódica podem ocupar a posição B ou B' com variados estados de oxidação. A excepcional flexibilidade estrutural e composicional da estrutura perovskita, resulta em uma ampla variedade de propriedades interessantes. Além disso, muitas das propriedades podem surgir simultaneamente, resultando em novas propriedades combinadas, como a multiferroicidade. Isso resulta em um grande interesse tecnológico por esses materiais com uma diversidade de aplicações como, por exemplo, dielétricos ou piezoelétricos em dispositivos eletrônicos e sensores, componentes de memória magnética, eletrodos e materiais eletrólitos para células de combustível e componentes para células solares [7].

3.4 Molibdato de Estrôncio (Sr_3MoO_6)

A literatura relata, após tratamento térmico da amostra $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ em fluxo de 5% de $\text{H}_2 - \text{Ar}$, com variação de temperatura 800 - 1000 °C, durante 24 horas, um estudo da estabilidade do material por DRX com o aumento da temperatura. Foi observado a sua instabilidade a 800 °C, com o início da decomposição do material e aparecimento de uma nova fase de Sr_3MoO_6 (SMO), que aumenta gradualmente com a temperatura. A fácil redução de Co^{3+} , Co^{2+} para Co metal, levou à decomposição parcial da estrutura $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ e, conseqüentemente, à formação de uma nova fase de SMO, que aumenta proporcionalmente com a temperatura [19].

Em estudos realizados para a síntese de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, foi observado que o Mo não sofre evaporação notável quando sintetizado em temperaturas de até 1200 °C, em decorrência da formação do produto intermediário SrMoO_4 em temperaturas inferiores a 600 °C. Analisando a reação entre os precursores SrCO_3 , MgO e MoO_3 mais usados na síntese de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, foi visto que à velocidade de aquecimento usual para reações do estado sólido, antes de começar a evaporação do Mo, é dado início à formação da fase estável SrMoO_4 . E assim, à taxa de aquecimento elevada, possivelmente, a formação de SrMoO_4 pode não ser concluída antes do início da evaporação do Mo, porém não ficou comprovado experimentalmente. E ainda, na mistura dos precursores contém SrCO_3 duas vezes mais que MoO_3 , que provavelmente deve evitar a fuga do Mo [20].

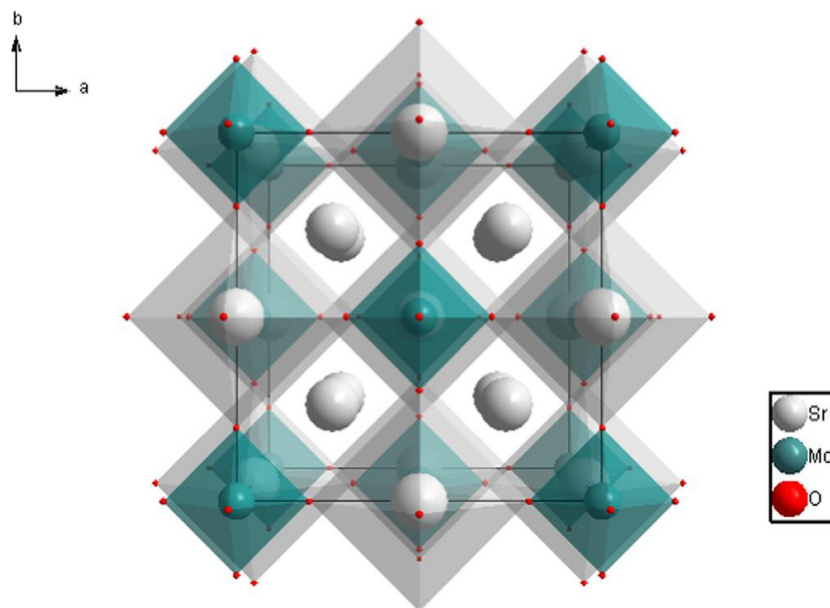
Em análise de DRX, após calcinação a 600 °C foi confirmado que todo o MoO_3 reagiu para formar SrMoO_4 , enquanto o MgO e parte do SrCO_3 não reagiram nesta temperatura. Quando calcinada a 700 °C foi observado o início da formação de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$,

mas não houve grande diferença da calcinação anterior, exceto melhores resultados na cristalização do SrMoO_4 . A $800\text{ }^\circ\text{C}$ quase todo o SrCO_3 reagiu, enquanto o SrMoO_4 formado diminuiu e o $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ aumentou quando comparado com a calcinação de $700\text{ }^\circ\text{C}$ e, também, uma notável quantidade de SMO foi formada após reação entre SrMoO_4 e SrCO_3 . Na temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ a quantidade de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ aumentou e a de SrMoO_4 , SMO e MgO diminuiu rapidamente [20].

E, portanto, durante a síntese de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ primeiro é formado SrMoO_4 , à baixas temperaturas, pela reação entre SrCO_3 e MoO_3 e, então, a formação de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ é obtido por reação entre SrMoO_4 , MgO e restante do SrCO_3 . A $700\text{ }^\circ\text{C}$ não houve formação de SMO, apenas pequena quantidade de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, o que mostra níveis semelhantes de reatividade do SrCO_3 e MgO com SrMoO_4 . Porém, a $800\text{ }^\circ\text{C}$ a formação do SMO indica o aumento da reatividade do SrCO_3 em relação à MgO . É evidente a formação de SMO com a elevação da temperatura e, dessa forma, o uso de amostras mais reativas como MgCO_3 pode ser uma alternativa para melhorar a reatividade dos materiais e, também, diminuir a temperatura de síntese [20].

Medidas para os padrões de DRX de SMO: Eu^{3+} , obtidos como fase única, foram prontamente indexados ao SMO (JCPDS No. 27-1441). A cerâmica SMO exibe uma estrutura do tipo dupla perovskita $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (grupo espacial Fm-3m (225)), com constantes de rede $a = b = c = 16,39\text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, como ilustrado na Figura 3 [21].

Figura 3 – Estrutura cristalina cúbica da cerâmica SMO.



Fonte: [21].

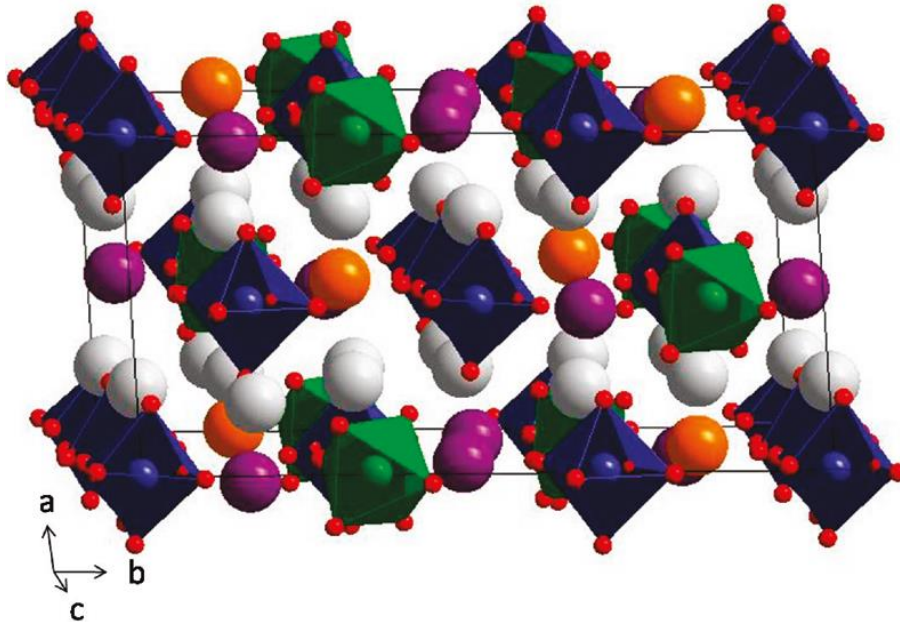
No material cerâmico, os íons Sr^{2+} ocupam dois sítios A e B, coordenados a 12 e 6 átomos de oxigênio com simetria T_d e O_h , respectivamente. Enquanto isso, os íons Mo^{6+} ocupam o sítio B coordenados a 6 átomos de oxigênio com simetria O_h . E, assim, os octaedros formados $\text{SrO}_6/\text{MoO}_6$ ocupam posições alternadas na estrutura cristalina, onde estão conectados por compartilhamento de oxigênios dos vértices. Os íons Sr^{2+} (NC = 6), Sr^{2+} (NC = 12) e Mo^{6+} (NC = 6), possuem valores de raio iônico igual a 0,120; 0,144 e 0,059 nm, respectivamente [21].

3.5 Tungstato de Estrôncio (Sr_3WO_6)

O material cerâmico SWO, tem sua estrutura cristalina pertencente à família de dupla perovskita $A_2BB'O_6$ e apresenta quatro polimorfos α , β , γ e δ resultantes das transições de fases com o aquecimento, onde acima de 1320 K - 1373 K é observada uma estrutura cúbica de $Fm3m$, enquanto à temperatura ambiente a simetria é triclinica. Trabalhos realizados, mostram as estruturas cristalinas dos polimorfos β e γ de SWO e o estudo da transição dessas fases. A fase γ -SWO é estável acima de 470 K e apresenta uma estrutura monoclinica distorcida (grupo espacial Cc , $a = 10,2363(1) \text{ \AA}$, $b = 17,9007(1) \text{ \AA}$, $c = 11,9717(1) \text{ \AA}$, $\beta = 125,585(1)^\circ$ em $T = 1373 \text{ K}$). O polimorfo β -SWO com simetria triclinica distorcida (grupo espacial $C1$, $a = 10,09497(3) \text{ \AA}$, $b = 17,64748(5) \text{ \AA}$, $c = 11,81400(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 89,5470(2)^\circ$, $\beta = 125,4529(2)^\circ$, $\gamma = 90,2889(2)^\circ$ a $T = 300 \text{ K}$), é obtido após o resfriamento de fase contínua [22].

Para as estruturas cristalinas dos polimorfos β e γ de SWO, derivadas de uma dupla perovskita, pode ser descrito que um terço do octaedro WO_6 foram girados em $\sim 45^\circ$. A Figura 4, mostra a estrutura cristalina da fase γ - SWO [22].

Figura 4 - Na estrutura cristalina γ -SWO, os poliedros azuis são os octaedros WO_6 levemente distorcidos da posição ideal e os octaedros verdes são os rotacionados por $\sim 45^\circ$. No centro dos octaedros, as esferas azuis ou verdes representam os átomos de W e nos vértices as esferas vermelhas são os átomos de oxigênio. As esferas roxas e laranjas são os átomos de Sr (sítio B) de 7 e 8 coordenadas, respectivamente, e as esferas brancas são os átomos de Sr (sítio A).



Fonte: [22].

Como consequência, não há o compartilhamento dos vértices do octaedro WO_6 e, então, nos poliedros dos estrôncios das posições B é aumentado o número de coordenação de 6 a 7 ou 8. Assim, a estrutura das fases β e γ são semelhantes, com simetria decrescente da transição γ - β resultante de ângulos de rotação octaédricos desiguais e crescentes distorções do octaedro WO_6 [22]. A dopagem de SWO com íons Eu^{3+} e K^+ apresentaram padrões de DRX semelhantes à fase pura SWO (JCPDS No. 28-1259), quando se tem baixa concentração de doping. No entanto, alguns picos desconhecidos começam a surgir com o aumento na concentração de doping. A maioria dos compostos $A_2BB'O_6$ apresentam octaedros BO_6 e $B'O_6$, porém o SWO tem somente o octaedro WO_6 e não tem o octaedro SrO_6 [23].

3.6 Molibdatos e Tungstatos

Os $SrA(O,N)_3$ ($A = Mo, W$) do tipo perovskita, com Mo e W em sua composição, têm sido bastante discutidos nos últimos anos devido à combinação única de propriedades. O $SrMo(O,N)_3$ tem exibido interessantes propriedades elétricas e magnéticas. E, ainda, o $SrMoO_4$ tem mostrado ser um isolante elétrico, enquanto isso, o $SrMoO_3$ e $SrMo(O,N)_3$

mostraram comportamento metálico e semicondutor, respectivamente. Diferente do $\text{SrMo}(\text{O},\text{N})_3$, o $\text{SrW}(\text{O},\text{N})_3$ foi bastante estudado. Alguns estudos, relatam ligeiras alterações nos difratogramas das amostras com as substituições de Mo e W em soluções sólidas de óxidos. As mudanças são devidas a deformação dos poliedros de coordenação em torno do W, Mo e Sr, que também pode ser evidenciada por pequenas mudanças dos comprimentos e ângulos de ligação [24].

Na amostra SrMoO_4 , a substituição gradual do Mo por W resulta em um ligeiro aumento do comprimento da ligação metal-O e, ainda, uma mudança na simetria de Mo/W-O-Mo/W mesmo os raios iônicos de Mo^{6+} e W^{6+} sendo muito próximos. Assim, o aumento dos comprimentos de ligação pode ser compensado por deformações nos poliedros de coordenação [24]. Além disso, a substituição do W^{6+} por Mo^{6+} também pode ser realizada devido ao efeito isomorfismo [25]. Conforme relatado em estudos anteriores, a entropia e entalpia de formação para soluções sólidas é fortemente dependente da composição e, ainda, pode ser devido à diferença no estado eletrônico dos íons do sítio B. A distorção estrutural devido à alteração da ligação B-O/N, provavelmente, é resultado da diferença de eletronegatividade entre o Mo (2,2) e o W (1,7), especialmente para relações Mo/W próximas de 1 [24]. Todavia, a perovskita dupla $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ como, por exemplo, SWO (onde A, B: Sr e B': W) pode ser originada da perovskita simples ABO_3 e, nesse caso, devido à diferença do raio iônico entre Sr^{2+} e W^{6+} ($\Delta\text{IR} = 0,58 \text{ \AA}$), não é mantido o compartilhamento dos vértices [24].

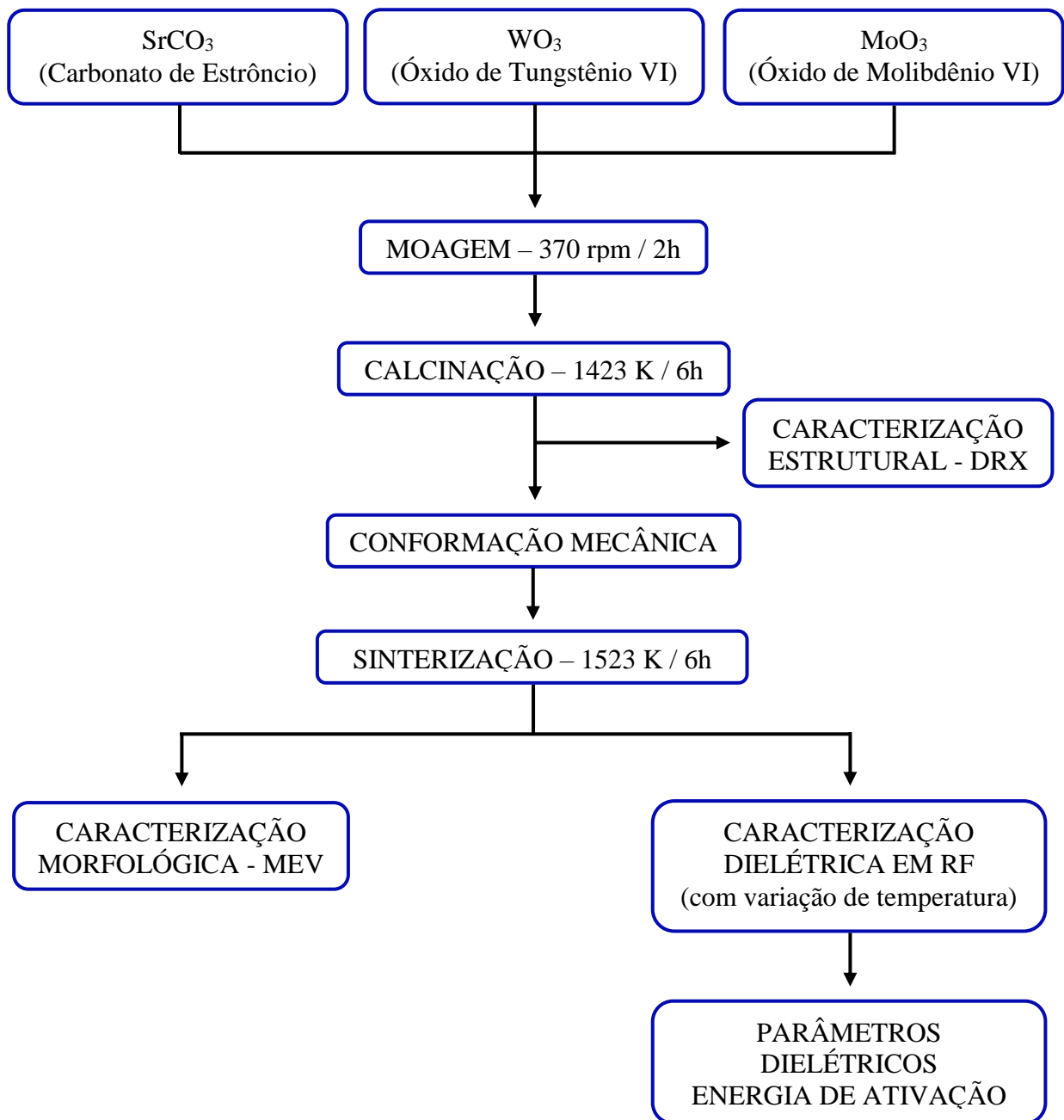
A literatura reporta, amostras de SrAO_4 (A = Mo, W) sintetizadas por reação solvotérmica e posterior conversão à $\text{SrMo}(\text{O},\text{N})_3$ e $\text{SrW}(\text{O},\text{N})_3$, por meio de tratamento térmico em amônia na temperatura 700 - 900 °C por 6 - 24 horas. O processo de sinterização da amostra $\text{SrW}(\text{O},\text{N})_3$, a 900 °C por 12 horas, resultou na produção de SWO, SrWO_4 , WN e W metálico como fases de decomposição, enquanto a fase de interesse $\text{SrW}(\text{O},\text{N})_3$ foi obtida em menor quantidade. Entretanto, quando submetido por 24 horas foi observado pequenas quantidades de fases de decomposição [26].

A amostra $\text{SrMo}(\text{O},\text{N})_3$ a 700 °C durante 12 e 24 horas, permaneceu como fase principal, porém, pequenas quantidades de outras fases foram observadas por decomposição. Foi determinado por EDX, a razão molar de Sr/Mo e Sr/W que resultou em aproximadamente 1:1 e 3:1, respectivamente. Então, a decomposição da fase $\text{SrW}(\text{O},\text{N})_3$ foi significativa levando à formação de SWO como fase principal, enquanto o $\text{SrMo}(\text{O},\text{N})_3$ não resultou em uma decomposição tão significativa. E assim, a amostra $\text{SrMo}(\text{O},\text{N})_3$, após a sinterização mostrou ser mais pura e de maior densidade que a amostra $\text{SrW}(\text{O},\text{N})_3$ [26].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

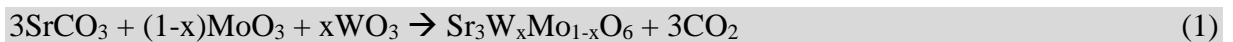
A Figura 5, ilustra o fluxograma com os procedimentos experimentais empregados. São descritos os reagentes usados, métodos empregados no processamento e caracterização estrutural e morfológica e, ainda, a obtenção das medidas em RF das cerâmicas.

Figura 5 - Fluxograma para a obtenção e caracterização dos *pellets*.



4.1 Síntese das Amostras Cerâmicas

As amostras sólidas de $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ (onde x é o percentual em mol de W adicionado, $0 \leq x \leq 1,0$) foram sintetizadas por reação do estado sólido, com o uso de quantidades estequiométricas dos reagentes precursores: carbonato de estrôncio (SrCO_3 - Vetec, P.A.), óxido de tungstênio VI (WO_3 - Aldrich, 99,0%) e óxido de molibdênio VI (MoO_3 - Vetec, P. A.). A relação estequiométrica que melhor descreve a reação envolvida no processo está representada na equação abaixo:



Após a pesagem, os pós foram misturados em reatores de poliacetal juntamente com esferas de zircônia (ZrO_2) de 0,5 mm de diâmetro, onde para cada 1,0 g de amostra foram adicionados 97,5 g de esferas. Esta relação foi obtida após testes prévios com outros pós cerâmicos. Em seguida, foi iniciado o processo de moagem à temperatura ambiente, com o intuito de diminuir o tamanho dos grãos e prover homogeneidade à mistura dos pós precursores. O procedimento foi realizado em um moinho planetário de bolas de alta energia, fabricante Fritsch e modelo Pulverisette 6, com capacidade para dois reatores de moagem, volume 110 mL, e velocidade angular de 370 rpm com duração de 2h.

Terminado o processo de moagem, as amostras foram transferidas para cadinhos de porcelana e introduzidos em forno resistivo tipo mufla para que a reação ocorresse através da calcinação, em atmosfera ambiente, à temperatura de 1423 K por 6h. Decorrido o tratamento térmico, as amostras foram maceradas em um almofariz com auxílio de um pistilo de ágata. A confirmação de obtenção das fases cristalinas foi realizada através de DRX.

Em seguida, foi realizada a conformação mecânica do pó em uma prensa, fabricante Apiguana, para a produção das amostras cerâmicas com valores aproximados de 14,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, com uma pressão uniaxial de 500 MPa por 5 min. A sinterização para a densificação das amostras foi realizada na temperatura de 1523 K por 6h, usando forno resistivo em atmosfera ambiente. As amostras obtidas foram caracterizadas por MEV. E, então, foi realizado o polimento com o uso de lixas para dar um melhor acabamento às peças confeccionadas. Os eletrodos das amostras foram colocados usando uma tinta condutora de prata e, posteriormente, as mesmas foram avaliadas por meio de medidas das características elétricas e dielétricas em RF.

4.2 Técnica de Caracterização Estrutural

4.2.1 Difração de Raios-X

Os perfis de difração das amostras foram obtidos, à temperatura ambiente, usando um difratômetro de raios-X da marca PANalytical, modelo X'pert Pro MPD, operando em 40 kV/40 mA com um tubo de Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,54056$), usando um monocromador plano de grafite, disponível no Laboratório de Raios-X - LRX (multiusuários) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, Campus do Pici. As medidas foram realizadas com passo de $0,013^\circ$ no modo contínuo com 70 segundos para cada passo do tempo de contagem, ao longo do intervalo angular de $15^\circ - 65^\circ$ (2θ) na geometria Bragg-Bretano. As fases foram identificadas com o uso do programa X'Pert HighScore Plus, da PANalytical e banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), no qual forneceu dados para a análise qualitativa das amostras cerâmicas.

4.3 Técnica de Caracterização Morfológica

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, Quanta 450 FEG – FEI, resolução nominal de 1 nm, disponível na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará - UFC, Campus do Pici. Por se tratar de amostras dielétricas, a superfície dos *pellets* foram cobertas por uma camada ultrafina de ouro para facilitar a interação do feixe de elétrons focalizado sobre a área estudada e, assim, melhorar o contraste da imagem.

4.4 Técnica de Caracterização Elétrica e Dielétrica

4.4.1 Espectroscopia de Impedância em RF

As medidas de espectroscopia de impedância foram obtidas com o uso de um analisador de impedância Solartron SI 1260 (FRA), em modo ac. Para a realização das medidas elétricas, as superfícies das amostras receberam eletrodos de prata (Joint Metal – PC200). Foi aplicada uma tensão de 2,5 V para a coleta de dados na faixa de frequência de 1

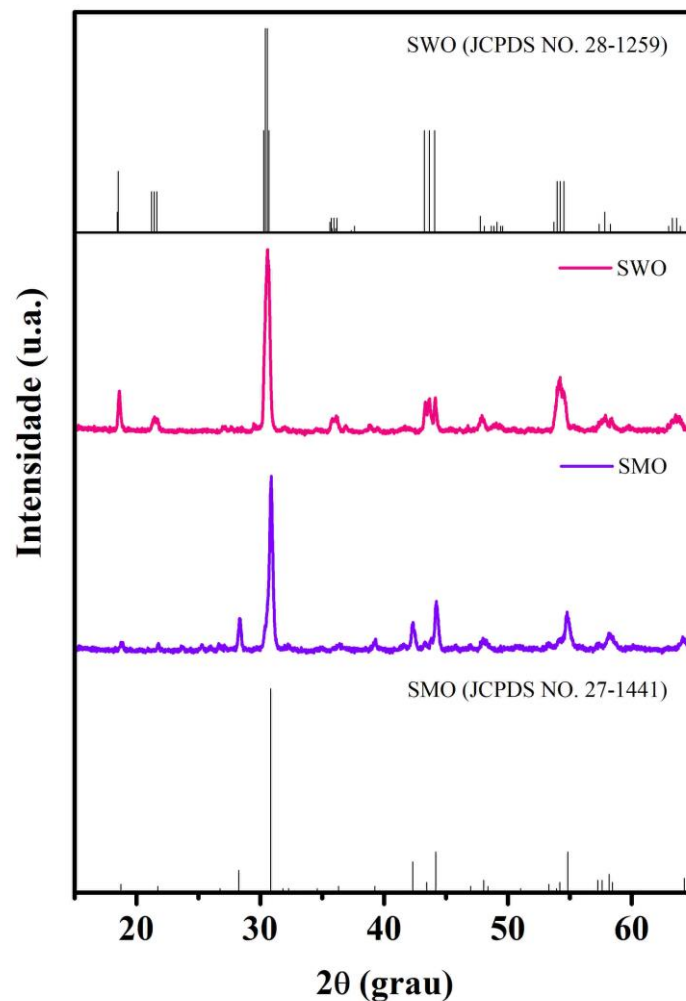
Hz - 10 MHz com variação de temperatura entre 303 K - 723 K. As medidas obtidas, foram analisadas utilizando o software *eisanalyser* para o ajuste dos dados experimentais através de modelos de circuitos equivalentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios-X

A técnica de DRX foi utilizada na identificação dos picos de difração das fases SMO e SWO obtidos à temperatura ambiente, e posterior estudo do efeito da adição de átomos de W à estrutura do composto SMO. Para comparar os difratogramas obtidos experimentalmente, e identificar as fases existentes, foi usado o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) como fonte para a obtenção dos padrões de linhas de DRX apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Padrões de DRX, à temperatura ambiente, das fases puras.

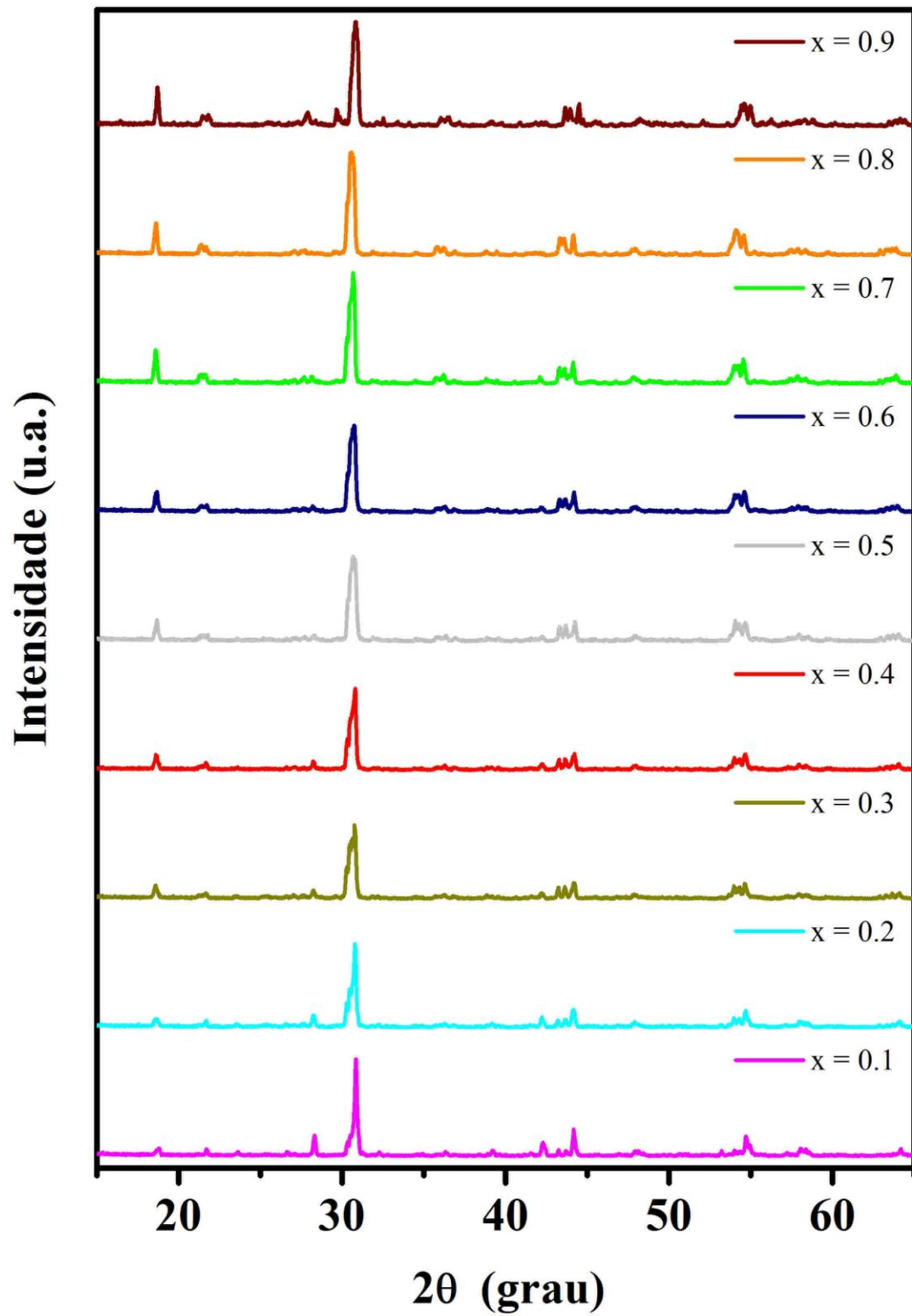


Fonte: A autora, 2017.

Nos difratogramas não foi observada a presença de fases espúrias, apenas a fase característica do SMO e SWO que apresentou uma grande quantidade de picos semelhantes ao padrão de referência, sendo um pico de alta contagem presente na faixa de ângulos 2θ , em aproximadamente 31° , e vários outros picos de menor intensidade. Portanto, os padrões de DRX obtidos para as amostras da Figura 6, mostram que os picos podem ser indexados às fases puras SMO e SWO de acordo com o JCPDS No. 27-1441 e JCPDS No. 28-1259, respectivamente.

Dados da literatura reportam que a formação da fase SWO pelo método de reação do estado sólido é observada em temperatura de calcinação de 1423 K. Para o SWO, a amostra apresenta uma estrutura triclinica, porém ocorre transição da fase triclinica para monoclinica em 445 K de acordo com estudos anteriores de investigação da estrutura [27]. A fase SMO exibe uma estrutura cristalina cúbica do tipo dupla perovskita. De acordo com estudos, os octaedros SrO_6 e MoO_6 aparecem conectados através do compartilhamento do oxigênio dos vértices de forma que ocupam posições alternadas na célula [21]. Logo, os resultados da análise de DRX em conjunto com os dados mencionados da literatura, confirmam a formação das soluções sólidas de SMO e SWO como fase única.

Na Figura 7, estão apresentados os difratogramas para os óxidos do tipo perovskita, $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, sintetizados através do método de reação do estado sólido com mudança, ligeiramente gradual, para valores de 2θ com a variação de $0 \leq x \leq 1,0$ com o aumento de W.

Figura 7 - Difratogramas das soluções sólidas $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ calcinadas a 1423 K por 6h.

A composição e pureza das fases, também, foram investigadas por DRX. Uma análise qualitativa na faixa de ângulo de 15° - 65° , foi realizada para verificar se o W causaria alterações na estrutura cristalina do SMO, reagiria com o SMO formando novas fases cristalinas ou se o óxido adicionado (WO_3) permaneceria apenas como fase secundária. A partir dos difratogramas podemos verificar que, apesar das adições de W, os picos de difração para todos os padrões não apresentam grandes alterações, concordando com os indexados previamente conforme a Figura 6.

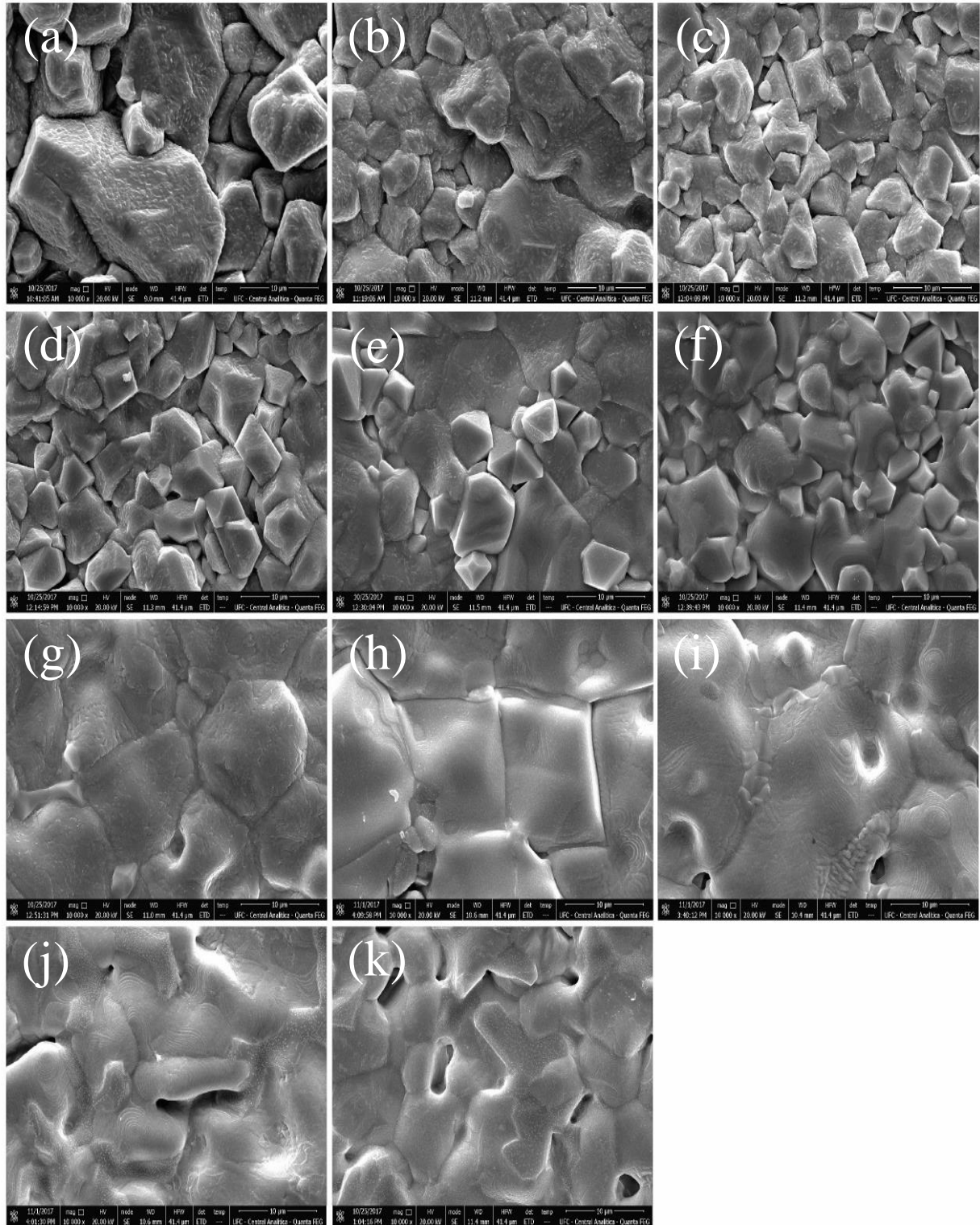
Os difratogramas das soluções sólidas mostraram estar em concordância com as fases puras, sendo possível observar a reprodução dos picos, principalmente o pico mais intenso na faixa de ângulos 2θ , em aproximadamente 31° , que coincidiu em todos os difratogramas. É possível observar que o pico próximo de 20° aumenta de intensidade à medida que é realizada a substituição de Mo por W, ao mesmo tempo em que ocorre, de forma progressiva, a diminuição de um pico e a formação de outros dois entre 43° e 45° e, ainda, surge mais dois novos picos em 55° .

Quando comparados aos perfis obtidos para as amostras SMO e SWO, não é observado nenhum deslocamento na posição do pico mais intenso. E, a totalidade dos picos está relacionada com os picos de difração das fases puras SMO e SWO. Foi observado que, à medida que a adição de W aumenta, os picos da fase SWO começam a aparecer e ganhar intensidade e, conseqüentemente, os picos da fase SMO perdem intensidade, o que indica que houve uma mudança, de forma gradual, na fase cristalina do SMO em relação as substituições. Então, podemos sugerir que a estrutura cristalina do SMO não deve apresentar grandes alterações com o incremento das adições de W e que, em ambos os casos, não foi observada a presença de fases espúrias. Portanto, a análise dos difratogramas que se deu de forma qualitativa foi conclusiva na proposta de obtenção das fases, sendo um indicativo de que as soluções sólidas foram obtidas.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da superfície das amostras sintetizadas são ilustradas na Figura 8, com um fator de ampliação de 10000X. O processo efetivo de sinterização dessas amostras pode ser confirmado com o aparecimento de grãos e contorno de grãos, onde pode ser observado que as amostras ficaram com boa densificação e não apresentaram poros significantes na superfície.

Figura 8 – Micrografia das pastilhas $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$: (a) SMO; (b) $Sr_3W_{0,1}Mo_{0,9}O_6$; (c) $Sr_3W_{0,2}Mo_{0,8}O_6$; (d) $Sr_3W_{0,3}Mo_{0,7}O_6$; (e) $Sr_3W_{0,4}Mo_{0,6}O_6$; (f) $Sr_3W_{0,5}Mo_{0,5}O_6$; (g) $Sr_3W_{0,6}Mo_{0,4}O_6$; (h) $Sr_3W_{0,7}Mo_{0,3}O_6$; (i) $Sr_3W_{0,8}Mo_{0,2}O_6$; (j) $Sr_3W_{0,9}Mo_{0,1}O_6$ e (k) SWO com ampliação de 10000X.



Fonte: A autora, 2017.

A microscopia das amostras revela boa homogeneidade das fases $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, onde $0 \leq x \leq 1,0$; sendo um indicativo de boa sinterização da peça cerâmica. A fase isolada do SMO, apresenta uma morfologia com distribuição de grãos bem definidos e de tamanhos distintos. Para as soluções sólidas com adição de W, foram observadas mudanças nas características dos grãos da cerâmica que ocorreram de forma gradual com a substituição do Mo por W. Adicionalmente, a presença de porosidades com localização preferencial nos contornos de grãos diminui à medida que a concentração de W aumenta na amostra. É possível ver uma variação distinta na forma dos grãos da amostra SWO, com contornos de grãos bem definidos e de aparência rugosa, apresentando uma superfície bastante densa com aparente redução das porosidades quando comparada à fase pura SMO.

As diversas microrregiões vistas ao longo da superfície das cerâmicas comprovam a homogeneidade das amostras de forma que as micrografias apresentadas são representativas da microestrutura das mesmas. Portanto, a microscopia foi mais um indicativo da formação das soluções sólidas, já que não houve a formação de uma morfologia distinta das fases isoladas de SMO e SWO, dada a efetividade do processo de sinterização na temperatura considerada que pode ser comprovado através dos valores obtidos para a ϵ_r e $\text{tg } \delta$ para as amostras em estudo.

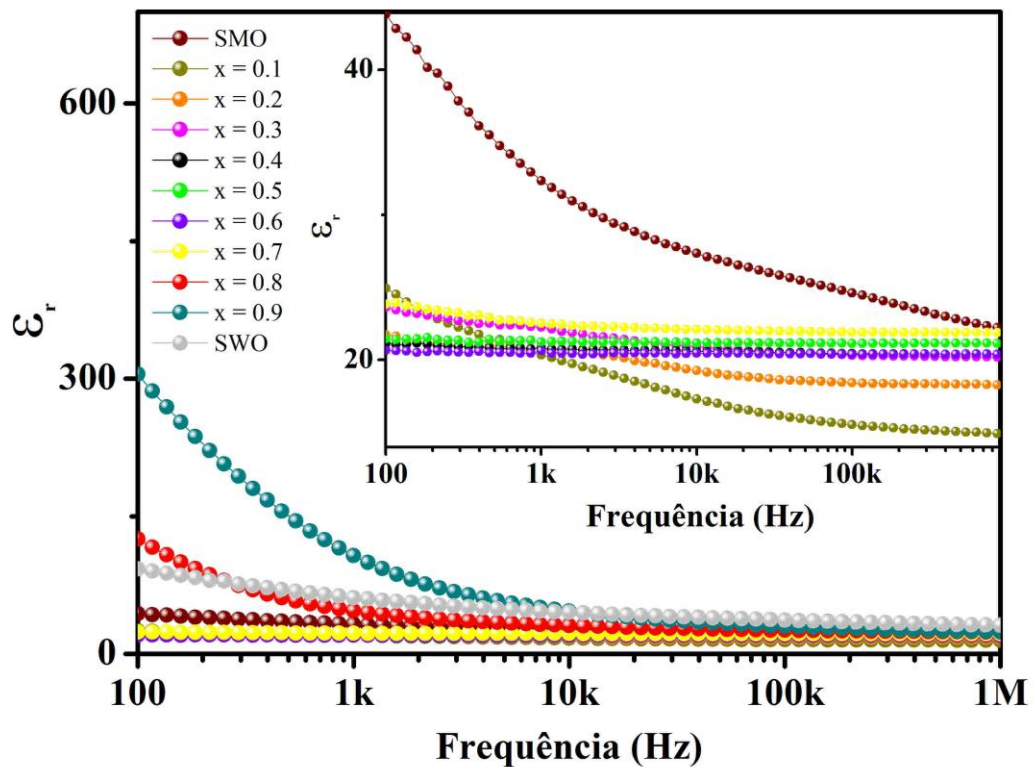
5.3 Espectroscopia de Impedância Complexa

Para quantificar e analisar o comportamento das propriedades dielétricas da solução sólida $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, obtida pelo método cerâmico convencional, foi usada a técnica de EIC. O uso desta foi muito útil na separação dos componentes reais (resistivos) e imaginários (reativos) dos parâmetros elétricos relacionados aos circuitos equivalentes, assim como das contribuições de (i) grão, (ii) contorno de grão e (iii) interface eletrodo-amostra [28]. Os resultados foram obtidos na faixa de temperatura 303 K - 723 K e frequência 1 Hz – 10 MHz. Na caracterização dielétrica em RF com o uso das medidas de Z^* , foram obtidas informações acerca da ϵ_r , $\text{tg } \delta$, σ' , entre outros. Através das medidas elétricas com variação de temperatura foi calculado o $TC\epsilon$ e a partir da relação de Arrhenius foi obtida a E_a das amostras cerâmicas sintetizadas.

As características dielétricas das cerâmicas $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ em função da frequência são mostradas nas Figuras 9 e 10, onde a ϵ_r e a $\text{tg } \delta$ foram obtidas a temperatura ambiente. As medidas de ϵ_r da série mostrada na Figura 9, demonstram uma variação com valores abaixo das fases puras nas regiões de baixa e alta frequência, exceto para as adições

de 0,8 e 0,9 de W. As amostras analisadas mostram o comportamento típico de relaxação dielétrica, onde é visto um decaimento dos valores de ϵ_r com o aumento da frequência, também é importante frisar que este decaimento pode ser resultado do efeito de eletrodo causado na interface eletrodo-amostra [29].

Figura 9 – ϵ_r em função da frequência, a temperatura ambiente, para as amostras $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ sinterizadas a 1523 K.

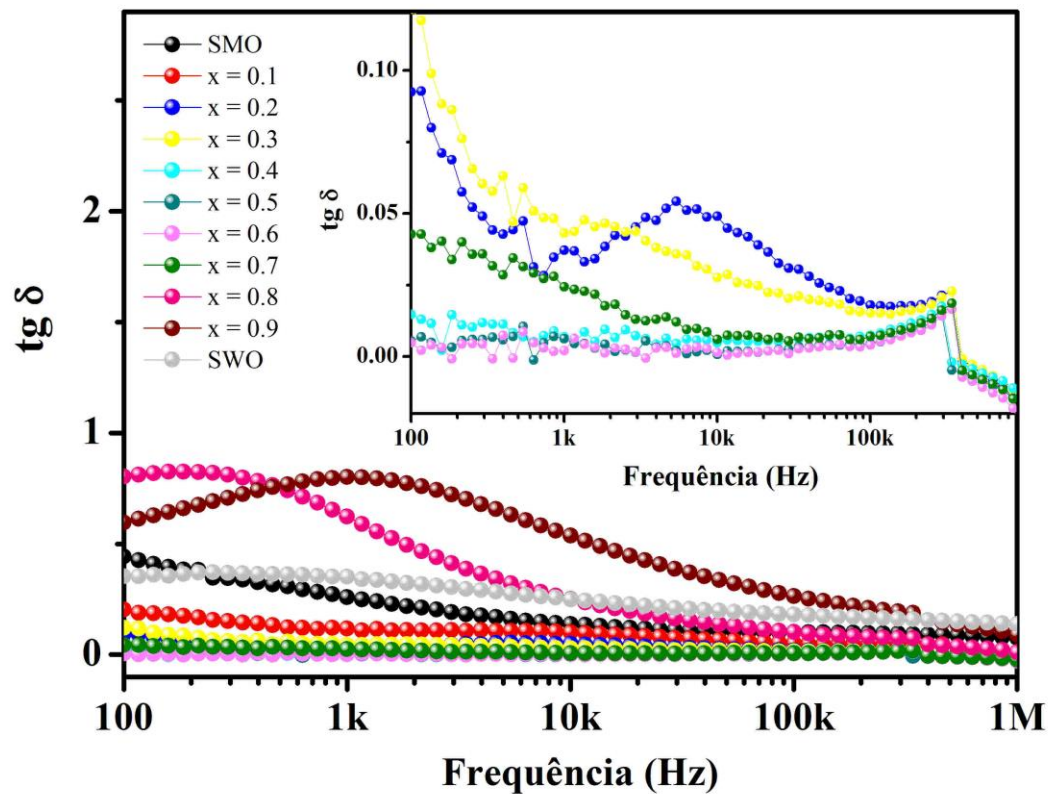


Fonte: A autora, 2017.

Através dos valores de ϵ_r é evidente que as amostras com maiores concentrações de W como, por exemplo, 0,8 e 0,9 apresentam uma grande dispersão em relação as demais, isto incluindo as fases puras, o que pode estar correlacionado com as distorções provocadas pela presença do Mo na rede cristalina, ocasionando uma maior polarização dos dipolos da dupla perovskita formada [30][31]. Dessa forma, pode ser observado que em 100 Hz as amostras puras apresentam $\epsilon_r(\text{SMO}) = 43,83$ e $\epsilon_r(\text{SWO}) = 92,68$; enquanto estas composições de alta concentração de W apresentam valores de ϵ_r mais elevado do que a amostra pura do SWO, não seguindo nenhuma regra de mistura, onde era esperado que os valores de ϵ_r variasse dentro dos limites do SMO e SWO.

Para o outro extremo de frequência analisada em 1 MHz, pode ser visto que há uma pequena dispersão nos valores de ϵ_r para as concentrações de 0,1 e 0,2 de W, ao contrário do estudo em baixa frequência que assumem valores de ϵ_r muito altas em relação ao esperado. E, assim, para essas duas concentrações os valores apresentados são menores que o do SMO e esse resultado pode ser atribuído a dois fatores, o primeiro, à efeitos de sinterização dessas composições que pode estar abaixo do obtido para o SMO e, o segundo, pode ser devido às distorções causadas pela inserção do W na rede cristalina do SMO [30][31].

Figura 10 – Dependência da $tg \delta$ com a frequência para as amostras $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$, a temperatura ambiente.



Fonte: A autora, 2017.

As medidas de $tg \delta$ mostram que a série cerâmica $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$ apresenta características de relaxação dielétrica, sendo bastante evidenciada para as concentrações de 0,8 e 0,9 de W, onde é possível observar um valor de máximo correspondente a um processo de relaxação dielétrica. As demais composições tendem a apresentar um valor de máximo não definido, o que pode significar que o processo de relaxação dielétrica dessas amostras ocorra

em frequências inferiores as analisadas neste trabalho. Assim, baseado nas medidas de $tg \delta$ podemos inferir que os decréscimos da ϵ_r para as amostras de 0,8 e 0,9 de W, na região de baixa frequência, se deu por causa da relaxação dielétrica presente na faixa de frequência analisada [32].

Para a série cerâmica em estudo, também, foi feita uma análise das $tg \delta$ na faixa de frequência onde não foi observado processos de relaxação dielétrica e, dessa forma, foram analisadas as medidas da Figura 10, onde a faixa acima de 100 kHz foi considerada propícia para este estudo. Através dos dados apresentados na Tabela 2 para as cerâmicas sintetizadas, foi visto que o SMO apresentou $tg \delta$ inferior à do SWO, enquanto as demais amostras mostraram valores inferiores aos das fases puras, com exceção da cerâmica com adição de 0,9 de W que resultou em valor de $tg \delta$ superior à do SWO em 100 kHz. E, assim, da mesma forma que a ϵ_r provavelmente seja consequência das distorções causadas pela presença do Mo na rede cristalina do SWO [30][31].

Os dados dielétricos obtidos à temperatura ambiente, mostram que as eletro-cerâmicas analisadas apresentam ϵ_r pequenas quando comparadas a outros óxidos cerâmicos utilizados na literatura como, Titanato de Bário ($BaTiO_3$) e Titanato de Cálcio e Cobre ($CaCu_3Ti_4O_{12}$ – CCTO), entretanto, apresentam $tg \delta$ menores que muitas cerâmicas ferroelétricas estudadas [33]. Como foi exposto anteriormente, a análise de parâmetros em função da frequência permite observar processos de relaxação presentes em uma eletro-cerâmica quando, por exemplo, há uma queda acentuada na ϵ_r que é um indicativo de um processo de relaxação dielétrica ou de efeito de eletrodo, entretanto, a confirmação é feita pela análise da $tg \delta$ ou da componente imaginária do parâmetro analisado, onde deve ser observado um máximo confirmando o processo de relaxação presente na eletro-cerâmica [32].

Tabela 2 – Comportamento da ε_r e $\text{tg } \delta$ na região de *RF* para as amostras $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

AMOSTRAS	100 Hz		1 kHz		10 kHz		100 kHz		1 MHz	
	ε_r	$\text{tg } \delta$	ε_r	$\text{tg } \delta$	ε_r	$\text{tg } \delta$	ε_r	$\text{tg } \delta$	ε_r	$\text{tg } \delta$
Sr_3MoO_6	43,83	$4,4 \cdot 10^{-1}$	32,36	$2,6 \cdot 10^{-1}$	27,35	$1,4 \cdot 10^{-1}$	24,62	$1,0 \cdot 10^{-1}$	22,10	$7,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$	24,94	$2,0 \cdot 10^{-1}$	20,35	$1,2 \cdot 10^{-1}$	17,31	$1,0 \cdot 10^{-1}$	15,54	$5,2 \cdot 10^{-2}$	14,87	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$	21,73	$9,2 \cdot 10^{-2}$	20,81	$3,7 \cdot 10^{-2}$	19,26	$4,9 \cdot 10^{-2}$	18,42	$1,8 \cdot 10^{-2}$	18,25	$2,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_6$	23,62	$1,2 \cdot 10^{-1}$	22,26	$4,3 \cdot 10^{-2}$	20,91	$2,8 \cdot 10^{-2}$	20,33	$1,5 \cdot 10^{-2}$	20,14	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_6$	21,12	$1,5 \cdot 10^{-2}$	20,83	$6,8 \cdot 10^{-3}$	20,58	$4,8 \cdot 10^{-3}$	20,44	$7,4 \cdot 10^{-3}$	20,37	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$	21,47	$5,5 \cdot 10^{-3}$	21,24	$6,2 \cdot 10^{-3}$	21,18	$7,1 \cdot 10^{-4}$	21,14	$4,6 \cdot 10^{-3}$	21,10	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_6$	20,66	$4,7 \cdot 10^{-3}$	20,64	$2,1 \cdot 10^{-3}$	20,47	$1,4 \cdot 10^{-3}$	20,39	$4,1 \cdot 10^{-3}$	20,33	$2,7 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$	23,84	$4,3 \cdot 10^{-2}$	22,52	$2,4 \cdot 10^{-2}$	22,11	$6,0 \cdot 10^{-3}$	21,92	$7,1 \cdot 10^{-3}$	21,85	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_6$	125,51	$8,0 \cdot 10^{-1}$	47,15	$6,2 \cdot 10^{-1}$	31,12	$2,5 \cdot 10^{-1}$	25,79	$1,0 \cdot 10^{-1}$	23,91	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_3\text{W}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_6$	304,81	$6,0 \cdot 10^{-1}$	107,16	$8,0 \cdot 10^{-1}$	46,62	$5,4 \cdot 10^{-1}$	30,32	$2,6 \cdot 10^{-1}$	24,31	$9,1 \cdot 10^{-2}$
Sr_3WO_6	92,68	$3,5 \cdot 10^{-1}$	61,41	$3,5 \cdot 10^{-1}$	45,36	$2,5 \cdot 10^{-1}$	37,05	$1,8 \cdot 10^{-1}$	31,30	$1,4 \cdot 10^{-1}$

Fonte: A autora, 2017.

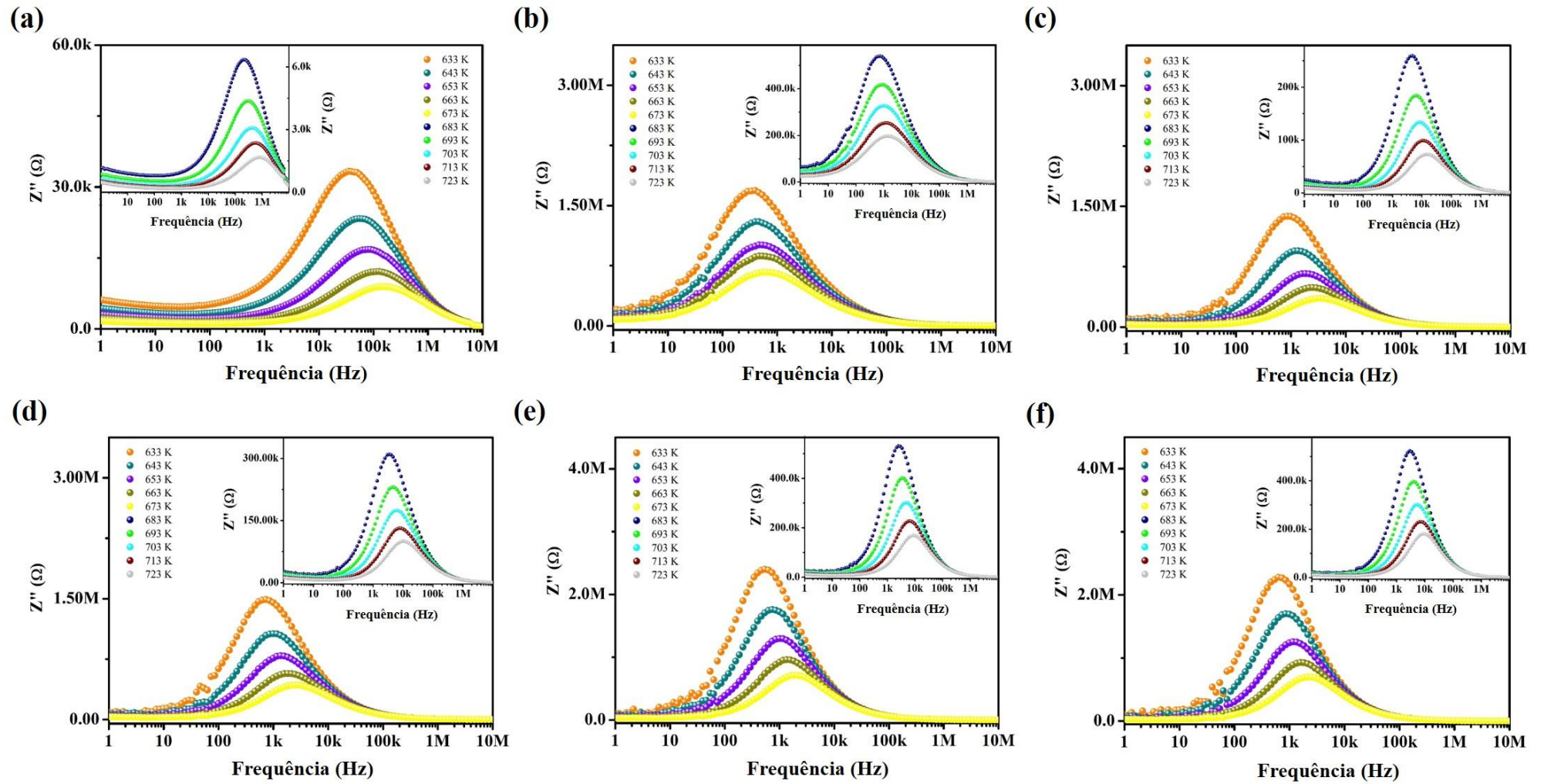
Os gráficos presentes na Figura 11 mostram a componente Z'' (reatância) em função da frequência para diferentes temperaturas, nestas medidas foi observado a presença de apenas um pico de relaxação, sendo este bem definido. Medida semelhante a esta pode ser obtida para a componente M'' , onde também é visto apenas um pico relativo a presença de pelo menos um processo de relaxação. A quantidade mínima de processos de relaxação envolvidos em cada uma das amostras, pode ser evidenciada a partir dos picos presentes nos espectros de Z'' ou M'' analisados [10]. Todavia, através da assimetria dos picos das medidas foi inferido que pode haver mais de um processo de relaxação envolvido.

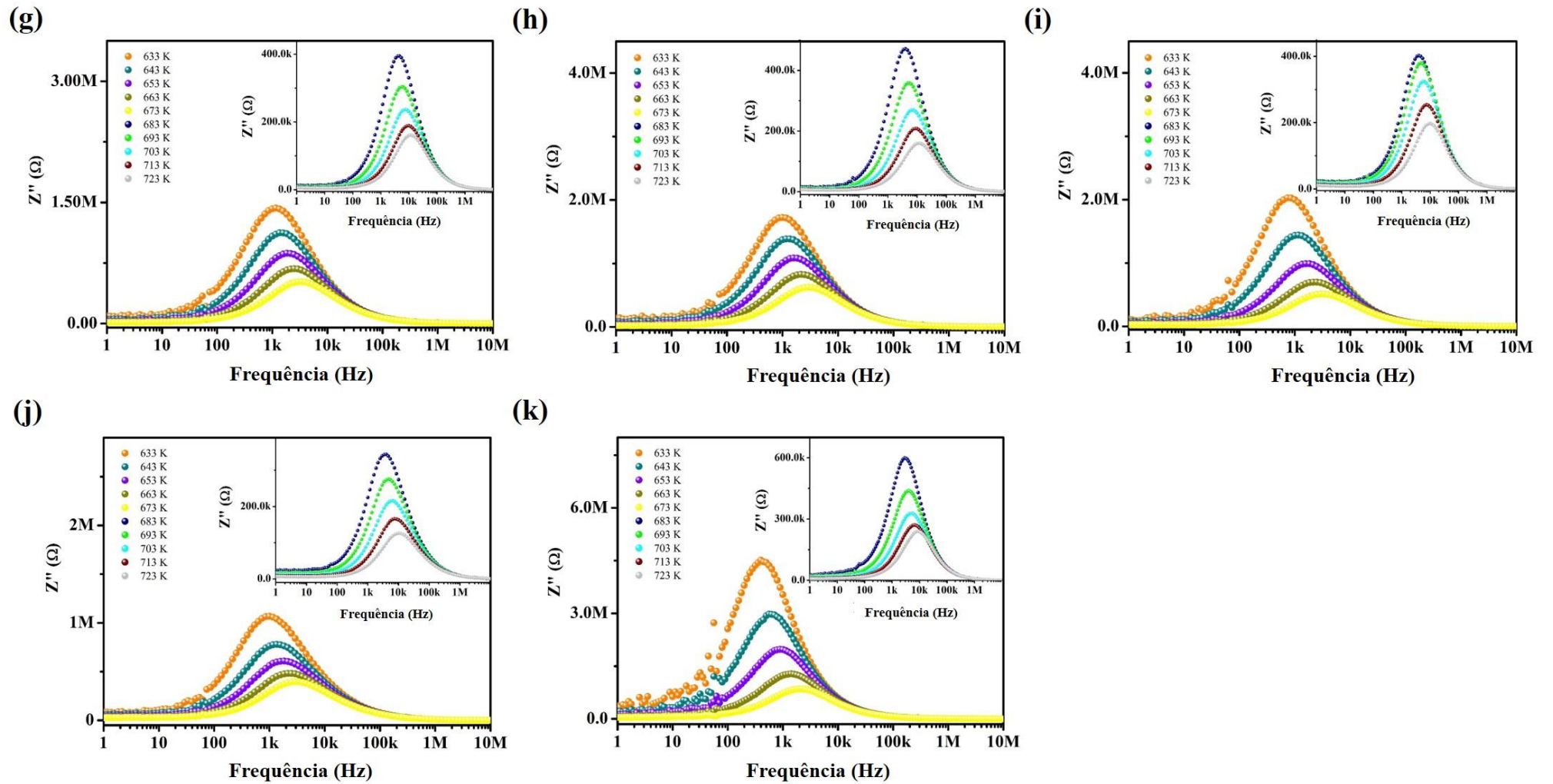
A partir da frequência ($f_{máx}$) que estes picos de relaxação aparecem num espectro de Z'' ou M'' , é possível calcular o tempo de relaxação (τ) através da relação abaixo [34]:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{máx}} \quad (6)$$

Para as medidas da Z'' , foi observado que com o aumento da temperatura as medidas da frequência do processo de relaxação se deslocam para maiores valores e, conseqüentemente, os τ para todas as amostras são diminuídos. Além disso, este deslocamento de pico evidencia que existe um ou mais processos de condução que são ativados por temperatura. Os processos termo-ativados são analisados pela aplicação da equação de Arrhenius, onde através desta equação é possível calcular a quantidade de energia necessária para que os portadores de carga de uma cerâmica ou amostra possa conduzir [33]. Este tipo de fenomenologia será tratado na próxima seção.

Figura 11 – Z'' em função da frequência com a variação da temperatura para as amostras (a) SMO; (b) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$; (c) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$; (d) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_6$; (e) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_6$; (f) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$; (g) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_6$; (h) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$; (i) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_6$; (j) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_6$ e (k) SWO.





Fonte: A autora, 2017.

5.3.1 Energia de Ativação

Como visto na seção anterior, as cerâmicas sintetizadas neste trabalho mostraram uma variação na frequência de relaxação com a variação da temperatura, tanto para os espectros de Z'' como para os espectros de M'' . Foi mostrado que estes deslocamentos de frequência são indícios de processos de condução que são ativados por temperatura, sendo o mais comum em eletro-cerâmicas [35]. Através da equação de Arrhenius é possível calcular a energia necessária para que estes processos de condução ocorram e, assim, é denominada a E_a . O cálculo da E_a para os processos condutivos das amostras em estudo, foi realizado adaptando uma equação geral da relação de Arrhenius, como visto a seguir [36]:

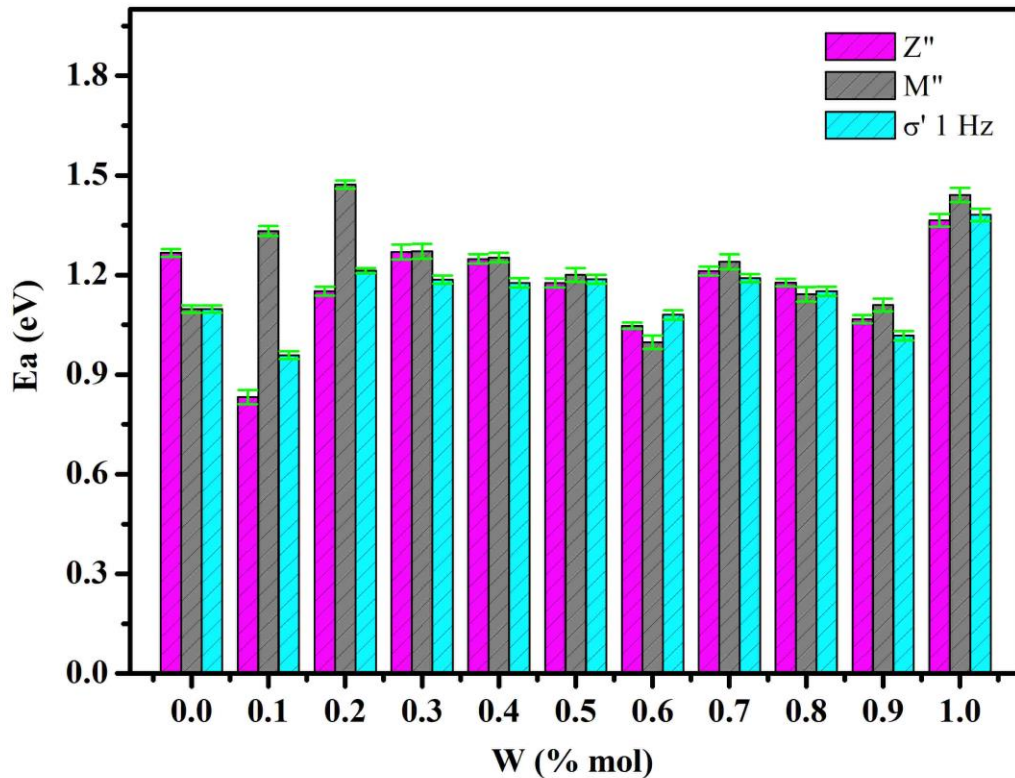
$$A = A_0 e^{-E_a/kT} \quad (7)$$

onde A é o parâmetro que está sendo medido, no caso dos espectros de Z'' e M'' é a frequência de relaxação encontrada nos espectros, A_0 é o parâmetro de proporcionalidade, E_a é a energia de ativação do processo analisado, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta [36]. Para a obtenção do valor da E_a a equação 7 é linearizada, conforme a equação abaixo:

$$\ln(A) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (8)$$

a equação 8, representa um gráfico de medida experimental na forma de uma equação linear do tipo $y = a + bx$, onde $y = \ln(A)$, $a = \ln(A_0)$, $b = -(E_a/k)$ e $x = 1/T$. Assim, através da regressão linear do gráfico da medida experimental, é calculado a E_a pela simples correlação do coeficiente angular obtido do processo de regressão linear. Através da EIC, também, é possível calcular a E_a usando a σ' . O mesmo tratamento foi feito para a σ' , ou seja, aplicou-se a equação de Arrhenius substituindo o termo A pelo valor de σ' [35]. E dessa forma, foi visto que a σ' apresentada pelas cerâmicas aumentou com a temperatura [37]. Os valores de E_a obtidos pelos três métodos mostrados até agora como, o deslocamento da frequência de relaxação dos espectros de Z'' , M'' e o aumento da σ' são mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Comparativo da E_a obtida através da Z'' , M'' e σ' versus composição de W na amostra cerâmica.



Fonte: A autora, 2017.

A análise das medidas de E_a da série cerâmica estudada, mostra que para as amostras SMO; 0,1 e 0,2 de W há um desvio dos valores calculados através da frequência de relaxação da Z'' e M'' , o que pode estar associado a assimetria dos picos dos espectros dessas amostras, devido a presença de mais de um processo de relaxação. Dessa forma, se tratando de eletro-cerâmicas estes processos que estão, possivelmente, convoluídos neste pico podem estar associados a resposta elétrica do grão, contorno de grão e interface eletrodo-amostra.

As demais amostras, apresentam valores bem concordantes entre as três análises realizadas, confirmando que a E_a calculada é referente ao mesmo processo de condução termo-ativado. Além disso, o gráfico da Figura 12 também mostra o perfil de erro das análises realizadas, demonstrando boa confiabilidade nos resultados obtidos. Em relação a E_a calculada ao longo da série cerâmica podemos destacar que, com exceção das adições de 0,1 e 0,2 de W, os valores obtidos mostraram pouca variação em relação as amostras de SMO e SWO. E, dessa forma, a divergência encontrada para as duas amostras com 0,1 e 0,2 de W,

também, pode estar associada às distorções que o W pode ter causado na estrutura do SMO, como foi visto em discussões anteriores.

5.3.2 Coeficiente de Temperatura da Permissividade

O uso de materiais cerâmicos como isolantes ou materiais de preenchimento de capacitores é de conhecimento comum, entretanto, a aplicação desses materiais só é possível através do conhecimento prévio de suas características dielétricas, e como estas características se comportam quando os mesmos são submetidos a um gradiente de temperatura. Dessa forma, muitos dispositivos atuais quando em operação podem experimentar um gradiente de temperatura com uma grande estabilidade térmica e, assim, manter suas características elétricas e dielétricas inalteradas, ou com variações que estejam dentro de um limite para o qual foi projetado [33].

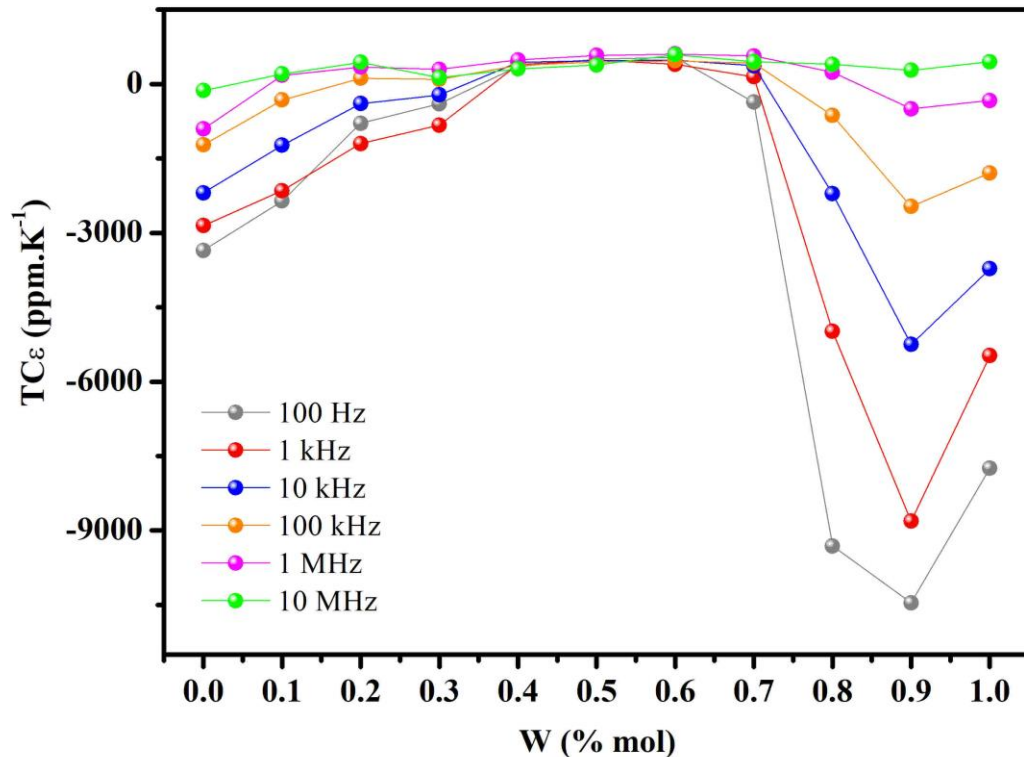
Através da EIC é possível calcular o valor do coeficiente de temperatura para propriedades como, ε ($TC\varepsilon$) e C (TCC). A medida desses coeficientes é realizada experimentalmente através da variação do parâmetro analisado, ε ou C , com a variação da temperatura. Em geral, o cálculo para o valor do $TC\varepsilon$ ou TCC segue como as equações abaixo [33]:

$$TC\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_i} \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T} * 1x10^6 (ppm.K^{-1}) \quad (9)$$

$$TCC = \frac{1}{C_0} \frac{\Delta C}{\Delta T} * 1x10^6 (ppm.K^{-1}) \quad (10)$$

Através dos resultados obtidos por EIC foram calculados os valores do $TC\varepsilon$ para as amostras sintetizadas, onde foram usadas as medidas de ε_r nas temperaturas de 303 K - 373 K, considerando a faixa de temperatura para aplicações em circuitos eletrônicos em geral. Os resultados obtidos foram aplicados na equação 9. O gráfico apresentado na Figura 13 mostra os valores do $TC\varepsilon$, em função da concentração de W nas soluções sólidas, analisados para diversas frequências 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 10 MHz. Foi usada uma faixa de frequência devido às propriedades dielétricas serem funções da frequência, portanto, é possível que os valores calculados não correspondam aos mesmos durante toda a faixa estudada, principalmente onde ocorre processos de relaxações dielétricas nos materiais.

Figura 13 – Valores do $TC\varepsilon$ em função da adição de W na fase pura do SMO.



Fonte: A autora, 2017.

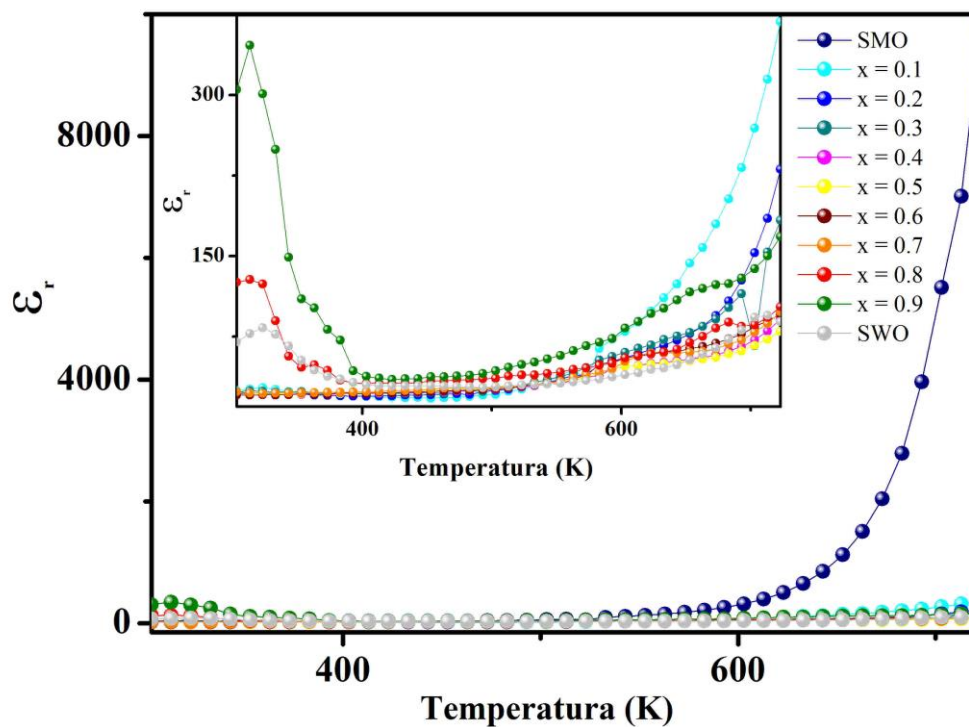
Os resultados obtidos para o $TC\varepsilon$ das amostras podem ser discutidos a partir da Figura anterior, dessa forma, foram obtidos valores próximos de zero para todas as cerâmicas como, por exemplo, o SMO com $-132,12 \text{ ppm.K}^{-1}$ em 10 MHz; para a adição de 0,1 de W foi encontrado $176,37 \text{ ppm.K}^{-1}$ em 1 MHz; 0,2 e 0,3 de W com $116,15 \text{ ppm.K}^{-1}$ e $93,19 \text{ ppm.K}^{-1}$, respectivamente, em 100 kHz; 0,4 e 0,5 com $306,51 \text{ ppm.K}^{-1}$ e $385,01 \text{ ppm.K}^{-1}$, respectivamente, em 10 MHz; 0,6 e 0,7 com $398,10 \text{ ppm.K}^{-1}$ e $146,45 \text{ ppm.K}^{-1}$, respectivamente, em 1 kHz; 0,8 com $237,99 \text{ ppm.K}^{-1}$ em 1 MHz; 0,9 com $277,58 \text{ ppm.K}^{-1}$ em 10 MHz e, finalmente, para o SWO com $447,63 \text{ ppm.K}^{-1}$ em 10 MHz.

Entretanto, para a faixa de alta frequência foi possível constatar que todas as amostras estão com o $TC\varepsilon$ próximo de zero, enquanto que para baixa frequência os valores estão mais distantes, exceto para as adições de 0,4 à 0,6 de W. As amostras com adições de 0,8 e 0,9 de W apresentaram as maiores variações, o que pode ser explicado pela relaxação dielétrica evidenciada anteriormente de acordo com a Figura 10. O esperado é a obtenção de

um material com o $TC\varepsilon$ o mais próximo possível do valor nulo, onde o dispositivo teria um comportamento menos influenciado pela temperatura a qual foi submetido [38]. Porém, as cerâmicas sintetizadas apresentaram boa estabilidade térmica para a aplicação em capacitores, mesmo com as variações apresentadas com o incremento da temperatura nas regiões de baixa e alta frequência.

Estruturas cristalinas sob o efeito da temperatura podem mudar a simetria de sua célula unitária devido a dilatação térmica, a este fenômeno denominamos de transição de fase. O estudo da ε_r com a variação da temperatura, é uma das ferramentas úteis no monitoramento de transição de fase de um material, onde este evento pode ser associado à presença de picos [33][39][40]. Nas soluções sólidas sintetizadas, neste trabalho, foi realizado esse tipo de estudo para analisar eventuais transições de fases. A Figura 14, apresenta o comportamento da ε_r em função da temperatura 303 K – 723 K, na frequência de 100 Hz, para a série de amostras estudadas.

Figura 14 – ε_r em função da temperatura para a série cerâmica $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$.



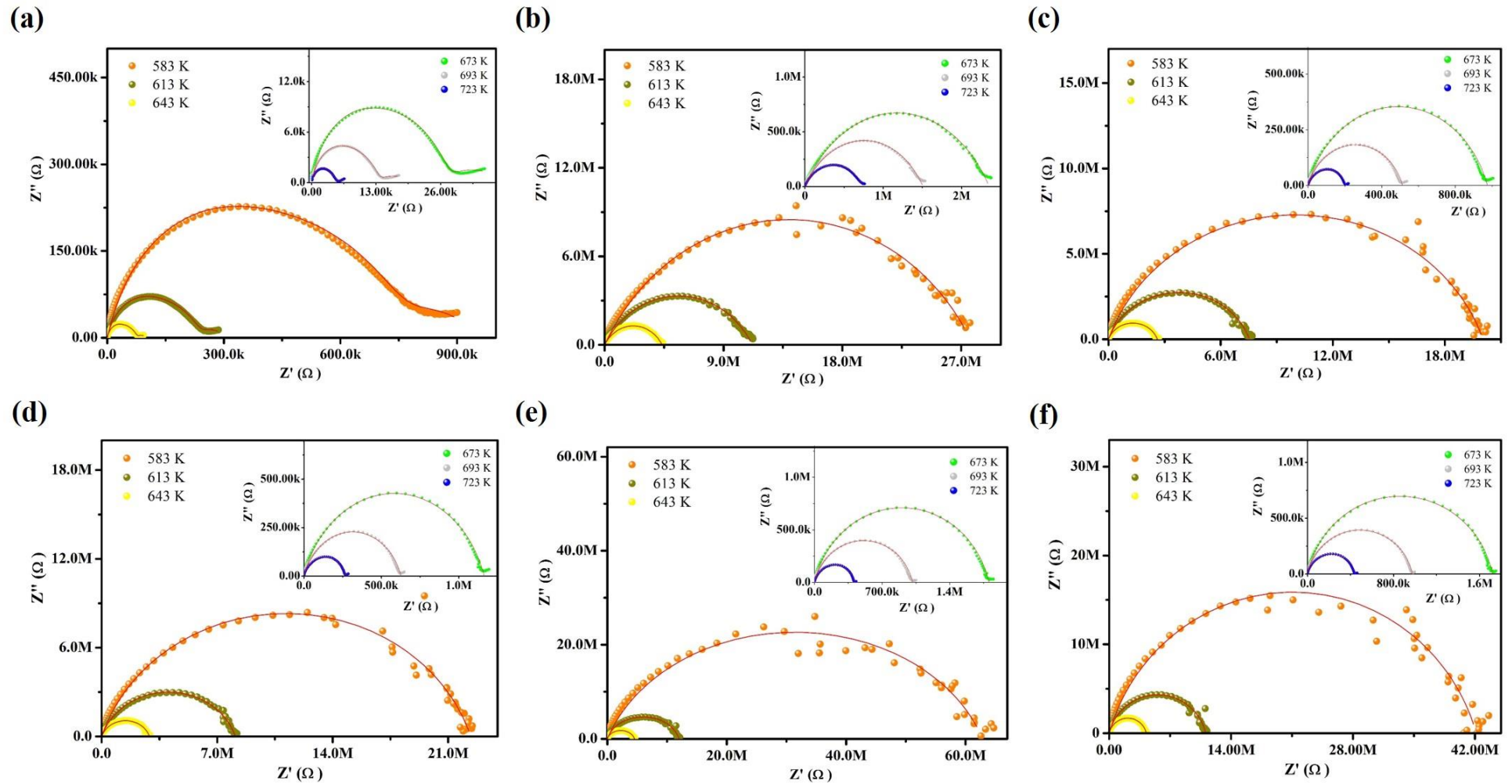
Fonte: A autora, 2017.

As medidas de ε_r apresentaram um aumento com a temperatura. Nesse caso, o aumento da ε_r pode estar associado a uma transição de fase em temperaturas superiores à faixa analisada ou, ainda, ser consequência do processo de condução termo-ativado citado anteriormente no estudo da E_a . Na faixa de 303 K - 400 K é possível ver alguns eventos de máximo não definido, vide ampliação do gráfico inserido na Figura 13, onde o fenômeno associado a este evento deve ser a perda de umidade e não a transição de fase das soluções sólidas. Logo, não foi evidenciada nenhuma transição de fase para a faixa de temperatura estudada.

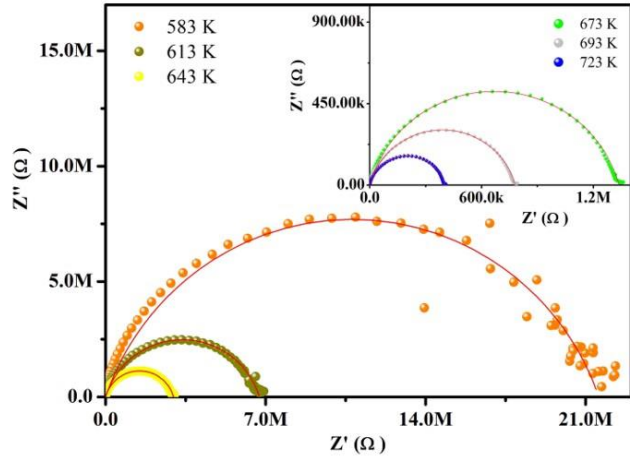
5.3.3 Modelagem por circuito equivalente

A Figura 15, mostra em uma representação do tipo Nyquist os espectros de Z^* para as soluções sólidas, onde o eixo das ordenadas representa Z'' e o eixo das abscissas Z' . As medidas de impedância foram representadas na faixa de frequência de 1 Hz - 10 MHz. Os pontos do lado esquerdo representam a região de alta frequência e os pontos do lado direito a região de baixa frequência, no diagrama de Nyquist.

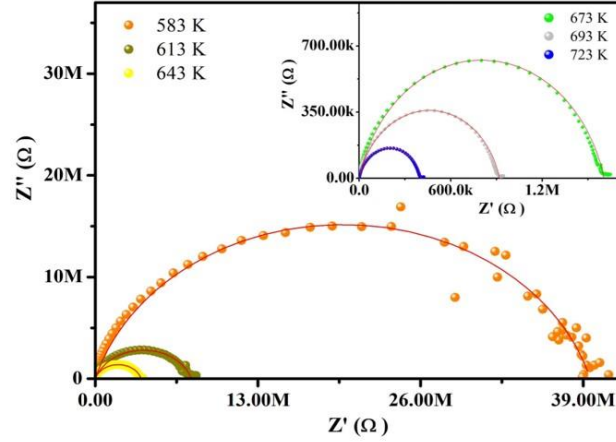
Figura 15 – Diagrama de Nyquist obtidos em diferentes temperaturas para as cerâmicas (a) SMO; (b) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$; (c) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$; (d) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_6$; (e) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_6$; (f) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$; (g) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_6$; (h) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$; (i) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_6$; (j) $\text{Sr}_3\text{W}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_6$ e (k) SWO. Obs.: A amostra SWO com $T = 583 \text{ K}$ não tem *fitting* devido a dispersão das medidas.



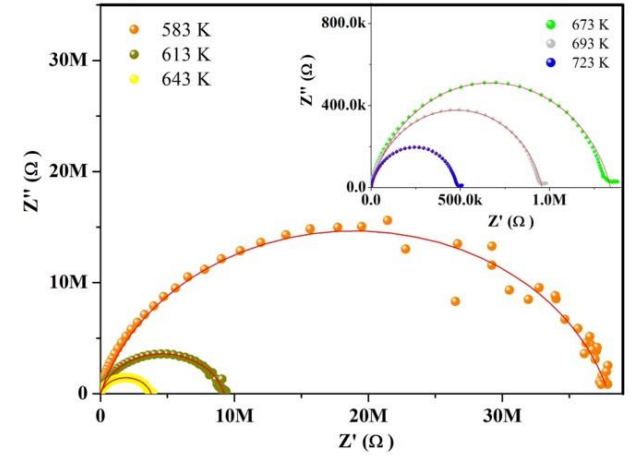
(g)



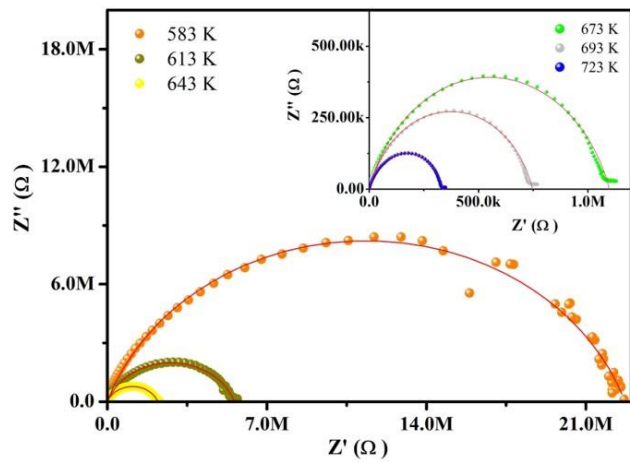
(h)



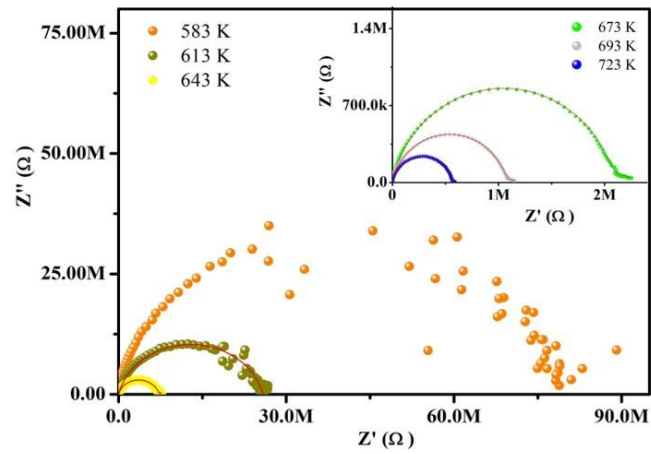
(i)



(j)



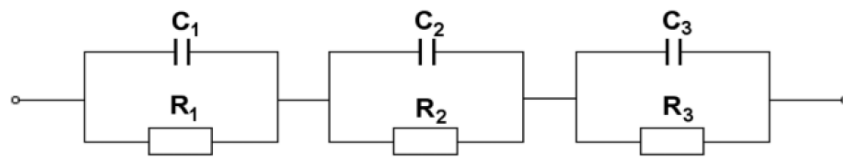
(k)



Fonte: A autora, 2017.

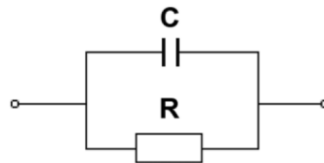
Os resultados obtidos experimentalmente para as medidas de impedância, foram ajustados com o uso de um circuito elétrico equivalente no intuito de entender, e melhor descrever, o comportamento dos fenômenos elétricos envolvidos no sistema em estudo. As linhas contínuas vermelhas, Figura 15, representam as curvas ajustadas aos dados experimentais e, dessa forma, apresentaram boa concordância. Para tanto, a modelagem dos espectros foi realizada com o uso do software *eisanalyser*, onde foram utilizadas associações R-CPE em paralelo para se obter um melhor ajuste à curva experimental. Iniciando pela amostra SMO, Figura 15 (a), o ajuste foi obtido através de três associações R-CPE em paralelo conectadas em série, como pode ser visto na Figura 16. As soluções sólidas, Figuras 15 (b) à 15 (j), foram ajustadas através de uma associação R-CPE em paralelo como mostrado na Figura 17. Para a amostra de SWO, Figura 15 (k), os resultados obtidos foram ajustados com duas associações R-CPE em paralelo conectadas em série, como mostrado na Figura 18.

Figura 16 – Circuito elétrico equivalente para a cerâmica SMO.



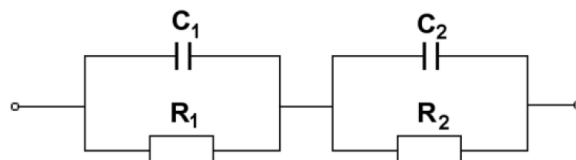
Fonte: A autora, 2017.

Figura 17 – R e CPE em paralelo para as amostras $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ com $0,1 \leq x \leq 0,9$.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 18 - Configuração do circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros de impedância para a amostra SWO.



Fonte: A autora, 2017.

Um CPE é definido como um Capacitor (C) não ideal, onde pode haver característica de condução no material isolante, sendo assim, a impedância do CPE é definida pela seguinte equação [34]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{P(j\omega)^n} \quad (11)$$

onde P indica o valor da capacitância do elemento CPE (expressa em unidades de Farad), ω é a frequência angular e n é o fator exponencial ($0 \leq n \leq 1$). A natureza capacitiva do elemento é representada pelo fator n , portanto, se: $n = 1$, ele se comporta como um capacitor ideal; $n = 0,5$; ele atua como um circuito RC chamado impedância de Warburg; $n = 0$, é uma resistência ôhmica independente da frequência. [34].

As contribuições de grão, contorno de grão e interface eletrodo-amostra são comumente descritas pelos semicírculos no contexto dos gráficos de impedância [41]. Na Figura 15, ficou evidente a presença de um único semicírculo para todas as amostras no espectro de impedância com variação de temperatura. As respostas elétricas mostradas nos semicírculos, devem ser interpretadas de acordo com o circuito elétrico utilizado para representar a medida experimental. Gráficamente, a presença de apenas um semicírculo representaria um fenômeno elétrico ocorrendo na eletro-cerâmica, entretanto, para que isso fosse verdade, a medida experimental deveria ser um semicírculo perfeito e a eletro-cerâmica deveria ser um monocristal e não apresentar efeitos de eletrodo.

No caso de cerâmicas policristalinas é comum observar e mensurar efeitos de grãos, contornos de grãos e interface eletrodo-amostra, onde cada um desses efeitos é representado através de um circuito elétrico de um C em paralelo com um R. Para as medidas onde há a presença de apenas um semicírculo, e não três relativos aos três efeitos elétricos de amostras policristalinas, a justificativa para tal comportamento é devido aos efeitos serem equivalentes, fazendo com que os semicírculos convolua em apenas um pico observável e sendo este semicírculo assimétrico [33].

A contribuição devido ao efeito de eletrodo parece estar ausente em quase todas as amostras analisadas, com exceção da amostra SMO, onde se fez necessário o uso de três associações. A ausência do efeito de eletrodo deve estar associada a um τ muito longo, que não foi possível identificar na faixa de frequência analisada. Para as amostras $Sr_3W_xMo_{1-x}O_6$ o semicírculo foi fitado para apenas uma associação, o que mostra que as contribuições de grão

e contorno de grão são semelhantes, não havendo a necessidade do uso de outra associação para ajustar melhor as curvas experimentais. Na amostra SWO, as duas contribuições devem estar associadas ao efeito de grão e contorno de grão.

As Tabelas 3 e 4 mostram que os parâmetros de ajuste R_1 (grão), R_2 (contorno de grão) e R_3 (interface eletrodo-amostra) diminuem com o aumento da temperatura, como visto na Figura 15 através dos semicírculos.

Tabela 3 - Parâmetros dos circuitos equivalentes derivado dos espectros de impedância das amostras SMO e SWO.

Sr_3MoO_6									
TEMPERATURA / K	$R_1 (10^5 \Omega)$	P_1	N_1	$R_2 (10^5 \Omega)$	P_2	N_2	$R_3 (10^5 \Omega)$	P_3	N_3
583	3,78	$3,45 \cdot 10^{-9}$	0,73	2,16	$8,70 \cdot 10^{-7}$	0,46	3,59	$2,58 \cdot 10^{-10}$	0,85
613	1,17	$2,68 \cdot 10^{-10}$	0,85	0,76	$3,06 \cdot 10^{-6}$	0,42	1,14	$5,38 \cdot 10^{-9}$	0,71
643	0,28	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,36	0,34	$2,06 \cdot 10^{-10}$	0,88	0,40	$5,36 \cdot 10^{-9}$	0,72
673	0,17	$2,75 \cdot 10^{-9}$	0,76	0,12	$2,53 \cdot 10^{-5}$	0,31	0,09	$1,26 \cdot 10^{-10}$	0,94
693	0,07	$5,58 \cdot 10^{-9}$	0,74	0,06	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,29	0,06	$1,82 \cdot 10^{-10}$	0,92
723	0,03	$2,73 \cdot 10^{-10}$	0,89	0,01	$6,54 \cdot 10^{-8}$	0,65	0,07	$3,27 \cdot 10^{-4}$	0,21
Sr_3WO_6									
TEMPERATURA / K	$R_1 (\text{M}\Omega)$	P_1	N_1	$R_2 (\text{M}\Omega)$	P_2	N_2	-	-	-
583	-	-	-	-	-	-	-	-	-
613	2,72	$9,32 \cdot 10^{-8}$	0,69	25,03	$8,26 \cdot 10^{-11}$	0,88	-	-	-
643	1,17	$2,64 \cdot 10^{-7}$	0,45	6,97	$8,41 \cdot 10^{-11}$	0,90	-	-	-
673	0,21	$5,02 \cdot 10^{-7}$	0,60	2,07	$1,16 \cdot 10^{-10}$	0,88	-	-	-
693	1,07	$1,32 \cdot 10^{-10}$	0,87	0,10	$1,12 \cdot 10^{-6}$	0,51	-	-	-
723	0,56	$1,00 \cdot 10^{-10}$	0,90	0,04	$3,35 \cdot 10^{-6}$	0,49	-	-	-

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 4 – Parâmetros de ajuste R, P e N obtidos a partir do circuito equivalente das amostras $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

GRÃO	AMOSTRAS								
	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5	x = 0,6	x = 0,7	x = 0,8	x = 0,9
R_1 (M Ω)	27,89	20,04	22,37	62,85	42,15	21,58	39,55	37,92	22,71
P_1 (10^{-10})	4,78	1,82	1,78	1,65	1,38	1,78	1,08	1,14	1,90
N_1	0,70	0,80	0,81	0,80	0,82	0,79	0,83	0,84	0,80
R_1 (M Ω)	11,18	7,53	8,10	12,01	11,09	6,73	7,68	9,24	5,58
P_1 (10^{-10})	7,35	2,19	2,19	1,54	1,39	1,84	1,85	1,34	2,74
N_1	0,68	0,80	0,81	0,84	0,85	0,81	0,80	0,84	0,79
R_1 (M Ω)	4,34	2,61	2,89	4,54	4,26	2,97	3,66	3,78	2,22
P_1 (10^{-10})	10,50	2,80	2,71	1,73	1,42	1,76	1,67	1,70	3,80
N_1	0,68	0,80	0,81	0,84	0,86	0,83	0,83	0,83	0,78
R_1 (M Ω)	2,35	0,97	1,16	1,81	1,72	1,34	1,60	1,34	1,10
P_1 (10^{-10})	17,65	3,42	3,37	1,83	1,42	1,76	1,57	2,07	3,65
N_1	0,66	0,80	0,81	0,85	0,87	0,84	0,84	0,83	0,79
R_1 (M Ω)	1,51	0,51	0,63	1,02	0,98	0,78	0,92	0,96	0,75
P_1 (10^{-10})	25,52	4,61	4,05	2,01	1,52	1,78	1,67	1,60	3,31
N_1	0,65	0,79	0,80	0,85	0,87	0,84	0,84	0,85	0,80
R_1 (M Ω)	0,74	0,21	0,27	0,42	0,44	0,40	0,41	0,49	0,34
P_1 (10^{-10})	50,23	6,98	5,20	1,95	1,68	1,60	1,89	1,61	3,49
N_1	0,62	0,77	0,80	0,86	0,86	0,86	0,84	0,86	0,81

Fonte: A autora, 2017.

Os semicírculos distorcidos e, portanto, não centrados no eixo real, apresentando τ distribuídos na amostra [42], se aproximam da origem do plano complexo com o aumento da temperatura e, assim, as frequências de relaxação deslocam-se para valores mais altos, indicando uma diminuição do comportamento resistivo da cerâmica e consequente aumento da σ [41][43]. Ou seja, as resistências da fase do material, grão ou contorno de grão, são representadas pelos diâmetros dos semicírculos [43]. Além disso, o comportamento não ideal do arco pode ser originado de diversas razões como, por exemplo, orientação do grão, distribuição do tamanho de grão, contorno do grão, entre outros [42].

6 CONCLUSÃO

As soluções sólidas de $\text{Sr}_3\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ foram sintetizadas como proposto. A confirmação de obtenção das fases foi realizada por DRX e através do MEV foi reafirmada a formação dessas amostras, já que não foi observada a presença de morfologia estranha às fases puras SMO e SWO.

Nas regiões de baixa e alta frequência as amostras apresentaram moderada ϵ_r e baixa $\text{tg } \delta$. Processos de relaxação dielétrica foram evidenciados para as amostras com 0,8 e 0,9 de W. Além disso, foi observado uma provável distorção estrutural no SMO com a adição de W e, no outro extremo, no SWO com a presença do Mo. Para a faixa de temperatura estudada não foi observada nenhuma transição de fase. O deslocamento do pico de Z'' , para a região de maior frequência, juntamente com a redução no τ é devido a dependência dos fenômenos de relaxação do material com a temperatura.

Os valores de E_a calculados através das medidas de Z'' , M'' e σ' foram muito próximos, o que significa que o processo de relaxação elétrica dessas amostras e a σ' podem ser atribuídas ao mesmo processo de condução termo-ativado. O perfil de erro das medidas calculadas comprovaram a confiabilidade dos resultados obtidos. Os valores do $TC\epsilon$ obtidos para as amostras de 0,4 à 0,6 de W foram bons para a aplicação proposta em toda a faixa de frequência analisada, enquanto as demais apresentaram resultados bons em alta frequência. As amostras com 0,8 e 0,9 de W confirmaram o processo de relaxação discutido nas Figuras de ϵ_r e $\text{tg } \delta$ em função da frequência.

A presença de arcos distorcidos com centros abaixo do eixo de Z' comprovou a existência de mais de um processo de relaxação no material. A EIC mostrou ser uma técnica eficiente no objetivo proposto de caracterização dielétrica de amostras cerâmicas, onde a estimativa dos efeitos de grão, contorno de grão e de eletrodo puderam ser elucidados e interpretados. Portanto, esta pesquisa fornece informações valiosas para a obtenção de um novo material cerâmico promissor para o uso tecnológico na região de RF, podendo serem realizados os devidos testes para futuras aplicações em elementos capacitivos.

REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, E. E. C. DE. **Desenvolvimento de Antenas de Microfita e Antenas DRA Broadband / Ultra Wideband para Sistemas de Comunicação Sem Fio Utilizando Pós Cerâmicos Nanoestruturados**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- [2] JEFFERSON, A. et al. Estudo das propriedades dielétricas em microondas da cerâmica BNO (BiNbO_4) com adição de ZnO. **XXX Simpósio Brasileiro de Telecomunicações**, 2012.
- [3] CASTRO, A. J. N. DE. **Estudo das Propriedades Dielétricas da Matriz Cerâmica $\text{FeNbTiO}_6:(\text{ZnO})_x$ para aplicações em Radiofrequência (RF) e Microondas**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Universidade Federal do Ceará, 2014.
- [4] 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**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Universidade Federal do Ceará, 2012.
- [5] ALIFANTI, M. et al. Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ perovskite oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, n. 1–2, p. 71–81, mar. 2003.
- [6] LOZANO-GORRÍN, A. D. Structural Characterization of New Perovskites, **Polycrystalline Materials - Theoretical and Practical Aspects**, Prof. Zaharii Zakhariiev (Ed.), ISBN: 978-953-307-934-9, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/polycrystalline-materials-theoretical-and-practical-aspects/structural-characterization-of-new-perovskites>, jan. 2012.
- [7] VASALA, S.; KARPPINEN, M. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 1–2, p. 1–36, maio 2015.
- [8] TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1129–1133, 2009.
- [9] RODRIGUES, C. H.; GUERRA, J. DE LOS S. **Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos**. v. 9, n. 2, p. 1–24, 2015.
- [10] MAHATO, D. K.; SINHA, T. P. Dielectric, Impedance and Conduction Behavior of Double Perovskite $\text{Pr}_2\text{CuTiO}_6$ Ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 1, p. 107–115, 17 jan. 2017.
- [11] NICOLAU, A. **Propriedades Dielétricas de Sistemas Epóxi-Anidrido com Diferentes Composições**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

- [12] AMRIN, S.; DESHPANDE, V. D. Dielectric relaxation and ac conductivity behavior of carboxyl functionalized multiwalled carbon nanotubes/poly (vinyl alcohol) composites. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 87, p. 317–326, mar. 2017.
- [13] FERSI, M. A.; CHAABANE, I.; GARGOURI, M. Impedance, AC conductivity and dielectric behavior Adeninium Trichloromercurate (II). **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 83, p. 306–313, set. 2016.
- [14] ZHANG, G.; GUO, J.; WANG, H. Ultra-low temperature sintering microwave dielectric ceramics based on $\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ binary system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 6, p. 2604–2611, jun. 2017.
- [15] SEBASTIAN, M. T.; WANG, H.; JANTUNEN, H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 20, n. 3, p. 151–170, jun. 2016.
- [16] XIANG, H. et al. Two novel ultralow temperature firing microwave dielectric ceramics LiMVO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) and their chemical compatibility with metal electrodes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 13, p. 3959–3963, abril 2017.
- [17] ZHANG, B.; LI, L. Microstructure and microwave dielectric properties of CuO-modified CoWO_4 ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 4, p. 3523–3529, 28 fev. 2017.
- [18] TUZA, P. V.; SOUZA, M. M. V. M. B-cation partial substitution of double perovskite $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ by Co^{2+} : Effect on crystal structure, reduction behavior and catalytic activity. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 93–97, jul. 2017.
- [19] DOS SANTOS-GÓMEZ, L. et al. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 239, p. 1–7, maio 2013.
- [20] VASALA, S.; YAMAUCHI, H.; KARPPINEN, M. Role of SrMoO_4 in $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ synthesis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 5, p. 1312–1317, maio 2011.
- [21] JING, L.; LIU, X.; LI, Y. Synthesis and optical properties of novel red phosphors $\text{Sr}_3\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ with highly enhanced emission by W^{6+} doping. **Journal of Luminescence**, v. 158, p. 351–355, fev. 2015.
- [22] KING, G. et al. Crystal structure and phase transitions in Sr_3WO_6 . **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 13, p. 6058–65, 5 jul. 2010.
- [23] ZHAO, X. et al. An efficient charge compensated red phosphor $\text{Sr}_3\text{WO}_6: \text{K}^+, \text{Eu}^{3+}$ – For white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 221–224, mar. 2013.
- [24] LI, W. et al. Perovskite-type Solid Solution $\text{SrMo}_{1-x}\text{W}_x(\text{O},\text{N})_3$ Oxynitrides: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 641, n. 8–9, p. 1533–1539, jul. 2015.
- [25] LIANG, Y. et al. The design and synthesis of new double perovskite

- (Na,Li)YMg(W,Mo)O₆:Eu³⁺ red phosphors for white light-emitting diodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 716, p. 56–64, 2017.
- [26] LI, W. et al. Synthesis and rapid sintering of dense SrA(O,N)₃ (A = Mo, W) oxynitride ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 12, p. 3273–3281, out. 2015.
- [27] PAIVA, D. V. M. et al. Dielectric investigation of the Sr₃WO₆ double perovskite at RF/microwave frequencies. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016.
- [28] PARIDA, B. N. et al. Synthesis and characterization of (Bi_{0.5}Ba_{0.5})(Fe_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramic. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 544–550, jan. 2015.
- [29] VIDYADHARAN, V. et al. Dielectric properties of Sr_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃: x Pr³⁺ ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6268–6275, jun. 2017.
- [30] DUAN-MING, Z. et al. Dielectric Properties and Lattice Distortion in Rhombohedral Phase Region and Phase Coexistence Region of PZT Ceramics. **Communications in Theoretical Physics**, v. 43, n. 5, p. 855–860, maio 2005.
- [31] LIU, Y.; PU, Y.; SUN, Z. Correlation between lattice distortion and magnetic and electrical properties of Fe-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 10, p. 7484–7489, out. 2015.
- [32] JONSCHEER, A. K. **Dielectric Relaxation in Solids**. [s.l.] Chelsea Dielectrics Press Limited, 1983.
- [33] MOULSON, A. J. A. J.; HERBERT, J. M. J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2nd edition ed. England: Wiley, 2003.
- [34] CHEBAANE, M. et al. Structural and impedance spectroscopy properties of La_{0.8}Ba_{0.1}Ca_{0.1}Mn_{1-x}Ru_xO₃ perovskites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, n. September 2016, p. 646–653, mar. 2017.
- [35] OUNI, B. et al. Investigation of electrical and dielectric properties of antimony oxide (Sb₂O₄) semiconductor thin films for TCO and optoelectronic applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 367, n. 1, p. 1–7, maio 2013.
- [36] CHEN, Z. et al. Dielectric properties and relaxation behavior of Sm substituted SrTiO₃ ceramics sintered in nitrogen atmosphere. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10627–10633, 18 out. 2016.
- [37] ASHOK, J. et al. Studies on dielectric dispersion, relaxation kinetics and a.c. conductivity of Na₂O-CuO-SiO₂ glasses mixed with Bi₂O₃ -Influence of redox behavior of copper ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 1260–1268, mar. 2017.
- [38] FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas Gd_{1-x}YIG_{1-x} e suas aplicações em componentes de microondas**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do

Ceará, 2008.

- [39] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics, 7th ed.** [s.1.] Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [40] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition: Ninth Edition.** 9. ed. 2013.
- [41] REHMAN, F. et al. Dielectric relaxation and electrical properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 686–691, jun. 2017.
- [42] PRASERTPALICHAT, S. et al. Impedance spectroscopy study of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics prepared via combustion technique. **Ceramics International**, v. 43, n. xxxx, p. S145–S150, ago. 2017.
- [43] MAHBOOB, S.; PRASAD, G.; KUMAR, G. S. Impedance and a.c. conductivity studies on $\text{Ba}(\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ ceramic prepared through conventional and microwave sintering route. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 4, p. 347–355, ago. 2006.