



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EMANOEL LINDIMAR MACIEL NOGUEIRA

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO COMPÓSITO $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x:(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1-x}$ EM
RF E MICRO-ONDAS**

FORTALEZA

2025

EMANOEL LINDIMAR MACIEL NOGUEIRA

PROPRIEDADES DIELETRICAS DO COMPÓSITO $(La_2Zr_2O_7)_x:(La_2Ti_2O_7)_{1-x}$ EM RF E
MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine.

Coorientador: Dr. Marcelo Santos da Silva.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

- N711p Nogueira, Emanuel Lindimar Maciel.
Propriedades dielétricas do composto $(La_2Zr_2O_7)_x:(La_2Ti_2O_7)_{1-x}$ em rf e micro-ondas / Emanuel Lindimar Maciel Nogueira. – 2025.
85 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2025.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basilio Almeida Fechine.
Coorientação: Prof. Dr. Marcelo Santos da Silva.
1. Espectroscopia de impedância. 2. Eletrocerâmicas. 3. $La_2Zr_2O_7$. 4. $La_2Ti_2O_7$. 5. Antenas ressoadoras dielétricas. I. Título.

CDD 540

EMANOEL LINDIMAR MACIEL NOGUEIRA

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO COMPÓSITO $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x:(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1-x}$ EM RF E
MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química inorgânica.

Aprovada em: 18/12/2025.

BANCA EXAMINADORA

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

Antonio Sérgio Bezerra Sombra
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Felipe Felix do Carmo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A força geradora do universo e causa primária de todas as coisas, Deus, por ter me oportunizado um aprendizado científico e moral nessa vida.

Ao prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine pela receptividade, paciência, humildade, orientação e contribuição na minha jornada científica.

Ao prof. Dr. Antônio Sérgio Sombra pela parceria LOCEM/GQMat que me oportunizou a realização e aplicações de técnicas em minha área de pesquisa.

Ao Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva pelo acompanhamento diário, paciência e atenção.

Ao Dr. José Souto Sarmento pela generosidade, paciência, e por ter me ensinado que fazer ciência humanizada e prestativa transforma um humano cientista em cientista humano.

A todos os amigos que fiz no LOCEM, pela parceria, ajuda mútua, compartilhamento de informações e técnicas e pelo ambiente extraordinário de trabalho.

Ao GQMat pelas amizades construídas e conhecimento compartilhado, críticas construtivas e receptividade.

A minha família por toda a compreensão e incentivo e em especial a minha esposa Andrea Cardoso Rabelo por ter me dado todo o apoio necessário para conseguir atingir todos os meus objetivos.

A minha filha Marielise Rabelo Nogueira pelo incentivo, encorajamento e por todo apoio.

A minha mãe pelos conselhos de encorajamento e pelo apoio nas horas em que mais precisei.

A todos meus irmãos e irmã, pelo apoio e incentivo.

Ao meu saudoso pai, Raimundo Manoel Nogueira que não se encontra mais em vida, mas que teria o maior orgulho de me ver chegar até aqui.

RESUMO

Os compósitos, materiais formados pela combinação de dois ou mais materiais diferentes, podem ser usados na construção de novos materiais que atuem como ressoadores dielétricos com aplicabilidade em antenas ressoadoras dielétricas. Com o desenvolvimento da tecnologia de telecomunicação, em especial a 5G, satélites, aparelhos de comunicação sem fio e GPS (Global Positioning System – Sistema de Posicionamento Global) surge a necessidade de aprimoramento ou produção de equipamentos eletrônicos baseados em eletrocerâmicas para uso em dispositivos de emissão e recepção de Micro-Ondas (MO) e Radiofrequência (RF). O presente trabalho investiga o uso das cerâmicas $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) e seus compósitos $((\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x:(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1-x})$, onde $x = 0.25, 0.50, 0.75$) como Antena Ressoradora Dielétrica (ARD) em MO e RF. Os materiais foram obtidos por reação no estado sólido e caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV). Após essa etapa, foram estudadas suas propriedades dielétricas em RF com variação da temperatura, usando a técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) e MO. O compósito apresentou valores de constante dielétrica (ϵ_r) entre 22 e 43. Em relação aos coeficientes de temperatura da frequência de ressonância (τ_f), os valores ficaram entre -14 e 33 ppm °C⁻¹. O compósito apresentou processos de relaxação dielétrica termicamente ativados com energias de ativação variando conforme variação da composição mássica de LZO.

Palavras chaves: espectroscopia de impedância; eletrocerâmicas; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

ABSTRACT

Composites, materials formed by combining two or more distinct constituents, can be employed in the design of novel dielectric resonators with applicability in dielectric resonator antennas (DRAs). With the rapid development of telecommunication technologies, particularly 5G, satellites, wireless communication devices, and GPS (Global Positioning System), there is a growing demand for the improvement and development of electronic devices based on electroceramics for microwave (MW) and radiofrequency (RF) emission and reception systems. This work investigates the use of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO), and their composites, $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x:(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1-x}$ where $x = 0.25, 0.50, 0.75$) as dielectric resonator antennas (DRAs) operating in the MW and RF ranges. The materials were synthesized by the solid-state reaction method and characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). Subsequently, their dielectric properties were studied in the RF range under varying temperatures by impedance spectroscopy (IS), as well as in the MW range. The composites exhibited dielectric constant (ϵ_r) values between 22 and 43. Regarding the temperature coefficient of resonant frequency (τ_f), values ranged from -14 to $33 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$. The addition of LZO into the LTO matrix induced significant changes in the electrical and dielectric properties. Both pure phases and composite samples exhibited thermally activated dielectric relaxation processes at high frequencies and temperatures, with activation energies depending on the LZO content.

Keywords: pirocloros; electrocerâmicas; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estruturas (a) LZO e (b) LTO	14
Figura 2 –	(a) Capacitor plano e (b) Linhas de campo	18
Figura 3 –	Variação dos diferentes tipos de polarização em função do tempo sob um campo elétrico do tipo degrau (F)	19
Figura 4 –	Processo de polarização em um dielétrico em capacitor de placas paralelas	20
Figura 5 –	Fio condutor e circuito elétrico	26
Figura 6 –	Plano complexo do número Z	27
Figura 7 –	Inclinação da reta $\ln x (1/T)$	29
Figura 8 –	Circuito de Randles	31
Figura 9 –	Diagrama de Nyquist em circuito de Randles	32
Figura 10 –	Diagramas de Nyquist típicos de sistemas eletroquímicos	32
Figura 11 –	Diagramas de Bode	33
Figura 12 –	Equipamento usado no método Hakki – Coleman	37
Figura 13 –	Diferentes formas de ARD	38
Figura 14 –	Base experimental ADR	39
Figura 15 –	Distribuição dos campos magnéticos e elétricos nos modos	40
Figura 16 –	Simulação em antenas	41
Figura 17 –	Espectro de S_{11} e BW	42
Figura 18 –	Parâmetros de rede em coordenadas x, y e z	45
Figura 19 –	Sistemas cristalinos	46
Figura 20 –	(a) Difração de raios X (b) Difrátômetro (c) Difratograma	47
Figura 21 –	Difratogramas obtidos pelo refinamento de Rietveld para as fases LZO e LTO	52
Figura 22 –	Identificação de picos das fases LZO, LTO e compósitos, usando banco de dados cristalográficos ICSD	53
Figura 23 –	Modos vibracionais Raman LTO e LZO	55
Figura 24 –	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raio X acoplada	56
Figura 25 –	Coeficiente de Temperatura Na Frequência de Ressonância	59
Figura 26 –	Permissividade Real e Tangente de Perda variando com a composição e com a Frequência em 27°C	61

Figura 27 – Espectros de Impedância Imaginária com Frequência e Temperatura De 410°C a 450°C	63
Figura 28 – Módulo Imaginário e Energia De Ativação Na Frequência Máxima Nas Temperaturas De 410°C A 450°C	65
Figura 29 – Condutividade Real e Energia De Ativação Na Frequência De 100 Hz Nas Temperaturas De 410°C A 450°C	67
Figura 30 – Diagramas de Nyquist e circuitos equivalentes para as amostras de LTO, compósitos e LZO	70
Figura 31 – Resultados experimentais e simulados para S_{11} :LTO	74
Figura 32 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LTO	74
Figura 33 – Resultados experimentais e simulados para S_{11} :LZO25%	75
Figura 34 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO25%	75
Figura 35 – Resultados experimentais e simulados S_{11} :LZO50%	76
Figura 36 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO50%	76
Figura 37 – Resultados experimentais e simulados S_{11} :LZO75%	77
Figura 38 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO75%	77
Figura 39 – Resultados experimentais e simulados S_{11} :LZO	78
Figura 40 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elementos de um circuito equivalente	30
Tabela 2 – Medidas estruturais dos discos cerâmicos pós sinterização	49
Tabela 3 – Parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld para as matrizes cerâmicas LZO e LTO	53
Tabela 4 – Tabela de micro -ondas obtida pelo método Hakki – Coleman	57
Tabela 5 – Energia de Ativação ($M''/M''_{\text{Max}} \times f$)	65
Tabela 6 – Condutividade Real (σ') em 100 Hz	68
Tabela 7 – Energia de Ativação obtida pela Condutividade	68
Tabela 8 – Parâmetros obtidos na simulação de circuitos equivalentes para as fases de LTO, compósitos e LZO	71
Tabela 9 – Tempos de relaxação $\tau \times 10^{-4}$ (s) para as fases puras e compósitos	72
Tabela 10 – Valores experimentais e simulados obtidos para frequência de ressonância (f_r), S11, largura de banda, Ganho e diretividade	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente Alternada
ARD	Antena ressoadora dielétrica
CPE	Elemento de fase constante
DRX	Difração de Raios – X
DR	Ressorador dielétrico
Ea	Energia de ativação
HME	Módulo elétrico híbrido
HFSS	<i>High Frequency Structure Simulator</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Micro-Ondas
RF	Radiofrequência

LISTA DE SÍMBOLOS

τ_f	Coefficiente da temperatura de ressonância
ϵ_r	Permissividade relativa
ϵ'	Permissividade real
ϵ''	Permissividade imaginária
Z	Função impedância
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Imaginária
λ	Comprimento de onda.
f	Frequência
f_r	Frequência de Ressonância
σ'	Condutividade real
σ''	Condutividade imaginária
M	Função módulo
M'	Módulo real
M''	Módulo imaginário
C	Capacitância
Q	Fator de qualidade
$\tan\delta$	Tangente de perda
T	Temperatura absoluta
K_b	Constante de Boltzman

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Estruturas de fórmula geral $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ com ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}$ e $\text{Ti}^{4+}\text{Zr}^{4+}$)	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Propriedades elétricas das cerâmicas	17
3.1.1	<i>Capacitor (C)</i>	17
3.1.2	<i>Polarização em dielétricos</i>	18
3.1.3	<i>Permissividade (ϵ)</i>	21
3.1.4	<i>Perdas dielétricas</i>	22
3.1.5	<i>Relaxação dielétrica</i>	23
3.2	Espectroscopia de Impedância	25
3.2.1	<i>Introdução</i>	25
3.2.2	<i>Princípio básico de Espectroscopia de Impedância</i>	26
3.3	Formalismo do módulo elétrico M	28
3.4	Circuitos equivalentes, Diagrama de Nyquist e Bode	30
3.4.1	<i>Circuito de Randles, diagrama de Nyquist e Bode</i>	31
3.4.2	<i>Elemento de fase constante (CPE)</i>	34
3.5	Antenas Ressonadoras dielétricas	34
3.5.1	<i>Ressonadores dielétricos</i>	34
3.5.2	<i>Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)</i>	34
3.5.3	<i>Fator de qualidade (Q)</i>	35
3.5.4	<i>Permissividade relativa (ϵ_r)</i>	36
3.5.5	<i>O método Hakki – Coleman e a determinação de ϵ_r, $\text{tg } \delta$ e Q</i>	36
3.5.6	<i>Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD)</i>	37
4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)	43
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.2	Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS)	43

5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	45
5.1	Estruturas Cristalinas	45
5.2	Difração de Raios X	46
5.3	Espectroscopia Raman	47
6	METODOLOGIA	49
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
7.1	Caracterização Estrutural	52
7.1.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	52
7.1.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	54
7.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	55
7.2	Caracterizações dielétricas	57
7.2.1	<i>Análise de micro-ondas</i>	57
7.2.2	<i>Espectroscopia de Impedância em RF</i>	59
8	CONCLUSÃO	80
9	PERSPECTIVAS	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O estudo dos compósitos cerâmicos tem despertado o interesse da comunidade científica para atuarem como ressoadores dielétricos em antenas ressoadoras dielétricas (Haydoura *et al.*, 2021). Compósitos são misturas formadas de dois ou mais materiais diferentes. Cada material apresenta um conjunto de características que estão associadas à sua composição e estrutura interna (Callister, 2021). Em compósitos de materiais cerâmicos, uma matriz ou fase contínua é fixada e as proporções mássicas de uma segunda fase adicional podem ser variadas para que determinadas propriedades possam ser modificadas e suas avaliações possam ser feitas mediante o uso de técnicas apropriadas (Callister, 2021). Para o uso de materiais cerâmicos que possam atuar com um bom ressoador dielétrico, propriedades dielétricas desses materiais precisam ser investigadas e avaliadas. Permissividade relativa (ϵ_r), Tangente de perda ($\tan\delta$), Coeficiente da Temperatura de Ressonância (τ_f) e Fator de Qualidade (Q) são algumas das propriedades dielétricas que são avaliadas em cerâmicas e compósitos cerâmicos. Técnicas como Difração de Raios – X, Espectroscopia de Impedância e o Método Hakki – Coleman, juntamente com Microscopia Eletrônica de Varredura fazem parte de um conjunto de aplicações práticas de técnicas que se traduzem em um banco de dados coletados e posteriormente analisados para se ter uma resposta das propriedades específicas de cada material em estudo.

Para que um material cerâmico possa atuar como um ressoador dielétrico ele deve apresentar uma combinação de ϵ_r adequada, alto valor de Q , τ_f próximo de zero e baixos valores de $\tan\delta$ (Nogueira *et al.*, 2023). A variação de ϵ_r com a temperatura e frequência, a condutividade AC e os processos de polarização são outras propriedades que podem ser investigadas. O ajuste deste conjunto de propriedades dielétricas pode ocorrer em função da estrutura cristalina, composição química, microestruturas como grão e contorno de grão e métodos de processamentos (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017).

O compósito $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x:(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1-x}$ ou $(\text{LZO})_x:(\text{LTO})_{1-x}$ terá suas propriedades dielétrica investigadas nas regiões de micro-ondas e radiofrequência tendo como base as propriedades dielétricas de suas fases puras LZO e LTO.

1.1 Estruturas de fórmula geral $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ com ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}$ e $\text{Ti}^{4+}\text{Zr}^{4+}$ e)

Os compostos $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) e $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) pertencem à família dos óxidos de terras raras com grande relevância para aplicações em eletrocerâmicas devido as suas distintas

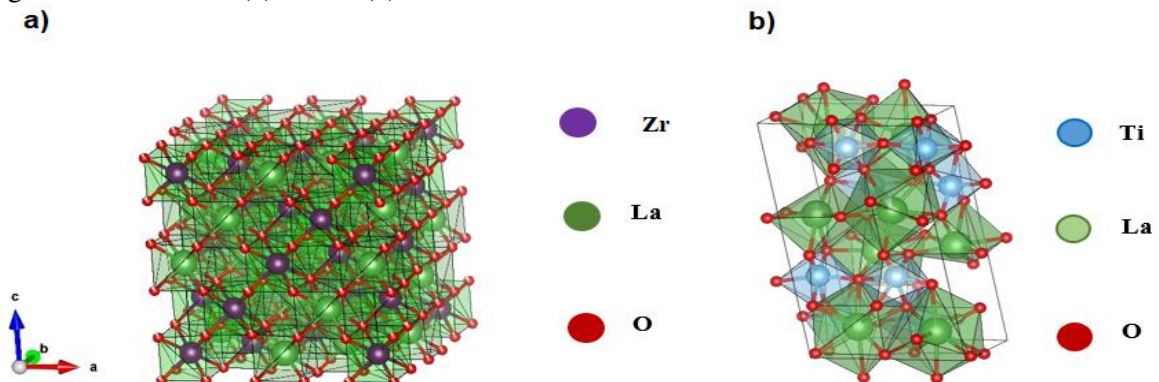
propriedades estruturais e dielétricas. Eles podem ser sintetizados tomando seus óxidos de partida La_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 em proporções estequiométricas de 1:2, por rota em estado sólido sob aquecimento. Apresentam fórmula geral do tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, onde A é um elemento químico de terras-raras e B um cátion B^{4+} . As estruturas em estudo apresentam fórmula geral $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ com $\text{M} = \text{Zr}^{4+}$ e Ti^{4+} . Apesar de apresentarem a mesma fórmula geral $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, os óxidos apresentam fases cristalinas distintas.

O LZO apresenta fases cristalina do tipo pirocloro. Os pirocloros constituem uma família de óxidos complexos de fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. A é, tipicamente, um cátion de terras – raras (La^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , etc), podendo apresentar também cátions dos elementos representativos de alcalinos – terrosos (Ca^{2+} e Sr^{2+}) e B um cátion trivalente (Zhang *et al.*, 2024). Sua estrutura cristalina é do tipo cúbica e seu grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$ (Xu, 2021).

O LTO pertence à família das estruturas em camada do tipo perovskita, apresentando simetria monoclinica e grupo espacial $\text{P}21$ (Tuyikeze *et al.*, 2019). Uma perovskita em camada do tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ apresenta uma conectividade bidimensional (2D). Nesse tipo de estrutura, os blocos de octaedros BO_6 , semelhantes aos observados em uma perovskita simples, são organizados em camadas, que ficam separados por cátions A. Em perovskitas simples (ABO_3), com rede tridimensional (3D) contínua formada por octaedros BO_6 compartilhando vértices, o cátion B ocupa o centro do octaedro enquanto o cátion A ocupa cavidades intersticiais maiores entre os octaedros.

A Figura 1(a) representa a estrutura de pirocloro do LZO e a Figura 1(b) a estrutura de perovskita em camada do LTO. O LZO apresente uma rede cúbica mais simétrica que o LTO com La^{3+} coordenada a 8 oxigênios e Zr^{4+} a 6 oxigênios. O LTO apresenta 9 átomos de oxigênio coordenados ao La^{3+} e 6 átomos ao Ti^{4+} .

Figura 1 – Estruturas (a) LZO e (b) LTO



Fonte: Próprio autor.

Os materiais cerâmicos vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas, como as cerâmicas tradicionais, onde sua matéria prima é a argila, usada na produção de azulejos, porcelanas, tijolos e telhas. Já as cerâmicas avançadas, que são materiais mais refinados e com propriedades superiores às cerâmicas tradicionais, com metodologia de síntese controlada, podem apresentar aplicações em diversos setores de alta tecnologia. Capacitores, ressoadores dielétricos, antenas ressoadoras e sensores são alguns exemplos de aplicação tecnológica (Abreu *et al.*, 2024).

A busca por materiais cerâmicos com propriedades elétricas e dielétricas tem crescido nos últimos anos com aplicações em dispositivos eletrônicos que possam atuar como ressoadores que operem na faixa de micro-ondas e radiofrequência (Gurgel *et al.*, 2024). Para que ocorra o desenvolvimento tecnológico nessa área, torna-se necessário a utilização de materiais cerâmicos com estabilidade térmica e potencial para miniaturização (Nogueira *et al.*, 2025).

Para atuar em tecnologia de comunicação, o material cerâmico precisa ter ϵ_r adequado, baixa $\tan\delta$, elevado fator de qualidade ($Q \times f$) e baixa condutividade (σ') (Nogueira *et al.*, 2024).

No intuito de oferecer novos materiais cerâmicos que possam atuar como ressoador dielétrico, com aplicações em antenas que operem na faixa de micro-ondas e radiofrequência, as propriedades dielétricas das fases puras de LZO e LTO e seus compósitos serão investigadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as propriedades dielétricas dos óxidos da família cerâmica do pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) e seus compósitos para aplicações em dispositivos de micro-ondas e radiofrequência.

2.2 Objetivos específicos

De forma específica, pretende-se:

- a) obter as fases $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e seus compósitos pela rota do estado sólido e caracterizá-las;
- b) estudar as propriedades dielétricas das fases puras e seus compósitos na região de micro-ondas e radiofrequência em função da temperatura por Espectroscopia de Impedância;
- c) realizar os testes para aplicação dos compósitos em antenas ressoadoras dielétricas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Propriedades elétricas das cerâmicas

3.1.1 Capacitor (C)

Um capacitor é um componente elétrico capaz de armazenar energia entre dois condutores separados por um meio isolante (Callister, 2021). É caracterizado por sua capacitância (C) que pode ser definida entre a relação entre as cargas elétricas (Q) armazenadas em uma de suas placas e a diferença de potencial (V) aplicada entre elas podendo se expressa pela equação 1:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

A unidade de capacitância (C) no SI é o Coulomb/Volt, denominada de Farad (F). Para um capacitor de placas paralelas, a capacitância C é dada pela equação 2:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

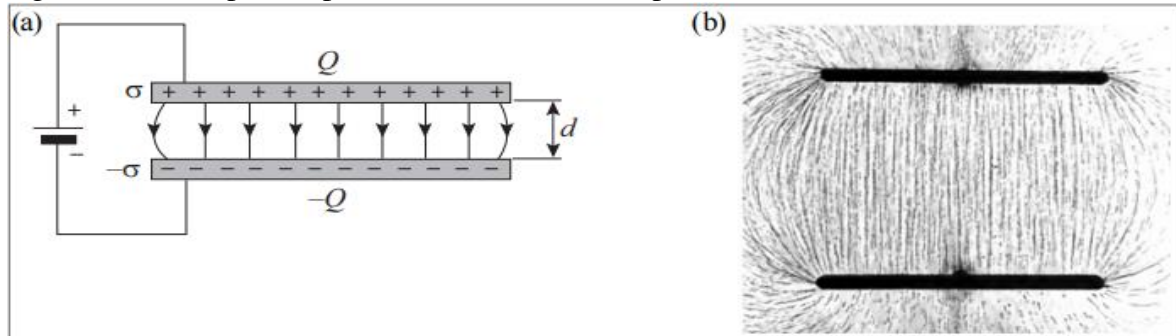
Temos que ϵ_0 é a constante de permissividade ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) do vácuo, d é a distância entre as placas em metros.

Em 1837, Michael Faraday foi o primeiro cientista a investigar os efeitos da inserção de um dielétrico entre as placas de um capacitor usando um equipamento, onde um capacitor esférico, formado por uma esfera central de bronze e uma casca concêntrica feita do mesmo material (Halliday; Resnick; Walker, 2012). Faraday constatou que a capacitância era multiplicada por um fator numérico k, que chamou de constante dielétrica do material isolante. Por definição, a constante dielétrica do vácuo é igual a 1. A presença de um material entre as placas do capacitor pode aumentar significativamente a sua capacitância.

Conforme Halliday, Resnick e Walker (2012), outro efeito de introdução de um dielétrico é limitar a diferença de potencial que pode ser aplicada as duas placas a um valor máximo ($V_{m\acute{a}x}$) conhecido como potencial de ruptura. Quando esse valor é excedido, o material dielétrico sofre um processo conhecido como ruptura e passa a permitir a passagem de carga de uma placa para a outra. A todo material, pode ser atribuída uma rigidez dielétrica, que corresponde ao máximo valor de campo elétrico que o material pode tolerar sem que ocorra o

processo de ruptura. A Figura 2 mostra uma imagem de um capacitor plano (a) e as linhas do campo (b). Q representa a quantidade de carga em cada placa e σ a densidade de carga.

Figura 2 – (a) Capacitor plano e (b) Linhas de campo



Fonte: Nussenzveig (2015, p. 79).

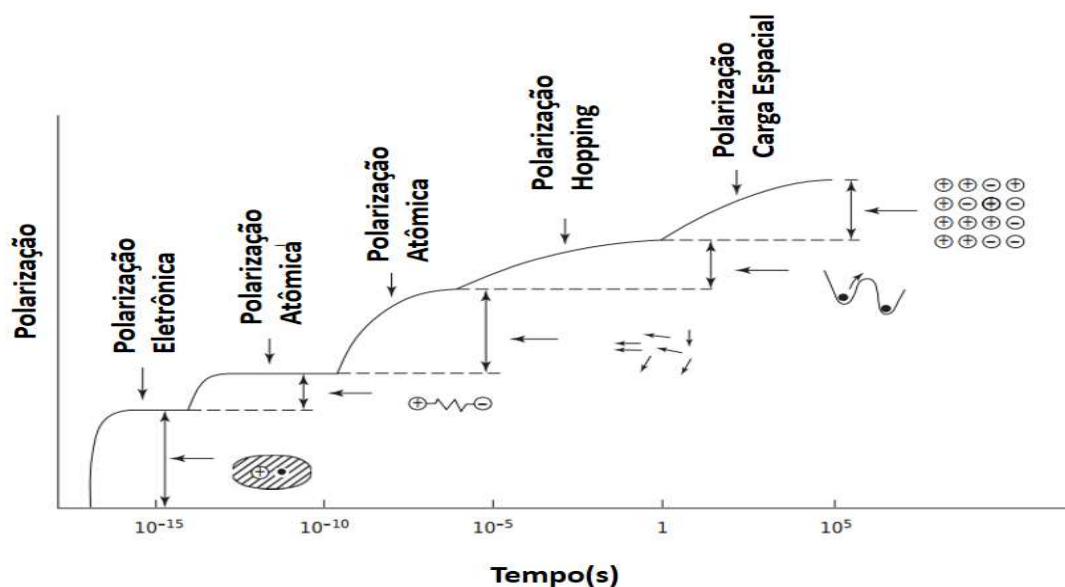
3.1.2 Polarização em dielétricos

Polarização é o processo que promove o deslocamento e orientação de cargas elétricas dentro de um material dielétrico quando submetido a um campo elétrico \vec{E} (Barsoukov; Macdonald, 2005). Também pode ser definida como o alinhamento do momento de dipolo atômico ou molecular, permanente ou induzido, com um campo aplicado externamente (Callister, 2021). Dependendo do mecanismo físico e da faixa de frequência podemos classificar a polarização em (Kao, 2004):

- a) eletrônica – ocorre por deslocamento de nuvens eletrônicas em torno do núcleo. É extremamente rápida ($10^{-15} - 10^{-14}$ s). Atua em altas frequência na região espectral de ultravioleta;
- b) atômica ou iônica – ocorre por deslocamento de cátions ou ânions na rede cristalina com tempo aproximado de (10^{-13} s) associada à vibração de rede (Polarização vibracional) atuando na região espectral do infravermelho;
- c) polarização orientacional ou dipolar – envolve a reorientação dos dipolos permanentes em direção ao campo elétrico, comum em moléculas polares com tempo de (10^{-11} s);
- d) polarização espacial / de carga de espaço (space-charge ou interfacial) – é o tipo de polarização que está associada ao acúmulo de cargas em interface, contorno de grão ou eletrodos. Seu domínio ocorre em baixa frequência (Hz – kHz) comum em materiais heterogêneos, policristalinos como cerâmicas e compósitos;

- e) polarização espontânea – está relacionada a existência de dipolos permanentes alinhados, mesmo sem a presença de um campo elétrico externo, típico de materiais ferroelétricos.

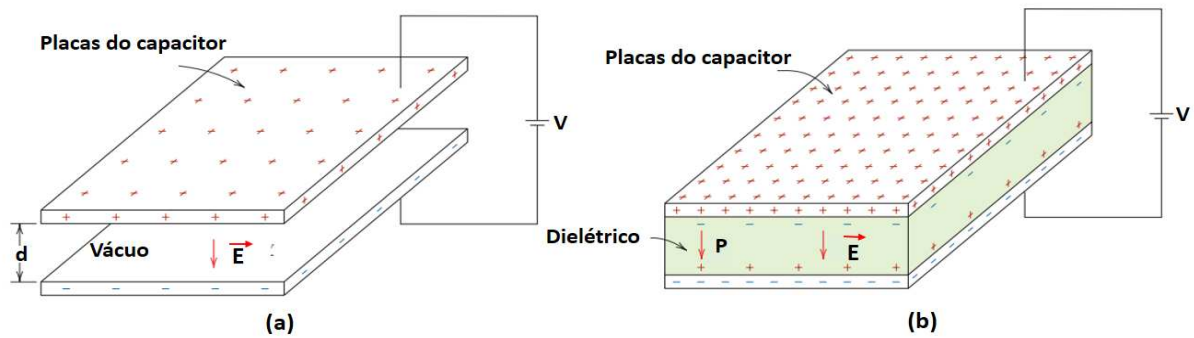
Figura 3 – Variação dos diferentes tipos de polarização em função do tempo sob um campo elétrico do tipo degrau (F)



Fonte: adaptado de Kao (2004, p. 89, tradução nossa).

Dielétricos são materiais isolantes que não conduzem corrente elétrica significativa, mas que podem ser polarizados quando estão submetidos a um campo elétrico externo (Caron; Markusen, 2016). Isso significa, que ao aplicar um campo elétrico \vec{E} , as cargas no interior do dielétrico não se deslocam livremente como em um metal, mas sofrem pequenos deslocamentos relativos dando origem à polarização elétrica \mathbf{P} , que modifica o campo no interior do material (Callister, 2021). A Figura 4 exemplifica de modo simplificado o processo de polarização em um dielétrico presente entre placas de um capacitor.

Figura 4 – Processo de polarização em um dielétrico em capacitor de placas paralelas



Fonte: adaptado de Callister (2021, p. 610).

Devido a polarização dielétrica as cargas positivas se deslocam no sentido do campo e as negativas em direção oposta criando um campo elétrico interno que reduz o campo total dentro do próprio dielétrico (Bain; Chand, 2022). Os dielétricos podem armazenar energia e cargas no material por meio da polarização. A formação de um momento de dipolo e sua orientação em relação ao campo elétrico são fatores que contribuem para a polarização de determinado material.

As interações entre a matéria ou material e campos eletromagnéticos são descritas pelas equações de Maxwell e suas relações constitutivas de ϵ , μ e σ (Chen *et al.*, 2004):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (5)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (6)$$

$$\mathbf{D}\epsilon\mathbf{E} = (\epsilon' - j\epsilon'')\mathbf{E} \quad (7)$$

$$\mathbf{B}\mu\mathbf{H} = (\mu' - j\mu'')\mathbf{H} \quad (8)$$

$$\mathbf{J}\sigma = \sigma\mathbf{E} \quad (9)$$

Onde \mathbf{H} e \mathbf{E} são vetores de intensidade do campo elétrico, \mathbf{B} é vetor de densidade do fluxo magnético, \mathbf{D} o vetor deslocamento elétrico, \mathbf{J} o vetor densidade de corrente, ρ

densidade de carga, ϵ a permissividade complexa do material, ϵ' permissividade real, ϵ'' permissividade imaginária, μ , μ' , μ'' as permeabilidades complexa, real e imaginária e σ a condutividade. As equações 3 a 9 indicam que as respostas de um material eletromagnético aos campos eletromagnéticos são determinadas pelos parâmetros constitutivos permissividade (ϵ), permeabilidade (μ) e condutividade (σ). Em materiais de baixa condutividade como cerâmicas, σ apresenta valores pequenos e as investigações eletromagnéticas em um dielétrico são descritas em função das equações constitutivas 6 e 7, onde, de forma geral, tanto a permissividade quanto a permeabilidade são números complexos e a parte imaginária da permissividade está relacionada a condutividade do material (Chen *et al.*, 2004).

3.1.3 Permissividade (ϵ)

A permissividade relativa (ϵ_r) ou constante dielétrica é uma medida da resposta dielétrica ao campo elétrico aplicado, refletindo sua capacidade de armazenar energia através da polarização (\mathbf{P}), sendo que em uma corrente alternada (CA ou AC), a resposta depende da frequência (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017). É uma grandeza adimensional dada pela equação 10:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (10)$$

Sendo ϵ a permissividade absoluta de um material, ϵ_0 a permissividade do vácuo = $8,81 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

A permissividade relativa está diretamente ligada à polarização (\mathbf{P}) que por sua vez depende da intensidade do campo (\vec{E}), descrita na equação 11:

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E} \quad (11)$$

O processo de miniaturização de dispositivos que possam atuar como ressoadores dielétricos está relacionado com valores elevados de ϵ_r , pois o comprimento de onda dentro do ressoador dielétrico (RD) é inversamente proporcional a raiz quadrada de sua permissividade, conforme a equação 12 (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017):

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (12)$$

λ_d é o comprimento da onda no dielétrico, λ_0 é o comprimento de onda no vácuo. A permissividade de um material determina a velocidade com que um sinal elétrico pode se propagar nesse material.

A permissividade em um capacitor sob corrente alternada (CA) é tratada como uma grandeza complexa (ϵ_r) onde:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (13)$$

A parte real (ϵ_r') e imaginária (ϵ_r'') estão relacionadas respectivamente ao armazenamento de energia e as perdas dielétricas.

3.1.4 Perdas dielétricas

Quando um campo elétrico é aplicado a um meio dielétrico, a perda dielétrica pode ser usada para descrever a dissipação de energia, ou perda de energia elétrica sendo uma medida da ineficiência do material em absorver e liberar energia elétrica. Os processos de relaxação dielétrica no material também estão associados à perda dielétrica (Karmakar, 2024). As perdas dielétricas estão diretamente correlacionadas a energia perdida na forma de calor, ou energia dissipada, quando um material é submetido a um campo elétrico alternado (CA). A dificuldade do dielétrico em acompanhar o campo elétrico alternado, manifesta – se com dissipação de energia. Ela é descrita pela permissividade complexa (ϵ'') e pela tangente de perda ($\tan\delta$), relacionando-se com a equação 14 (Karmakar, 2024):

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (14)$$

Conforme Karmakar (2024), em baixas frequências, as perdas dielétricas são dominadas por polarização de eletrodos em materiais capacitivos ou polarização de Maxwell – Wagner – Sillars (MWS). O material que atua mais como isolante ideal pode apresentar uma perda dielétrica relativamente baixa. Diferentes mecanismos de relaxação molecular e dipolar, tornam – se cada vez mais proeminentes na faixa de frequências intermediárias do espectro de perdas dielétricas. A perda dielétrica pode resultar desses processos, e picos ou flutuações na tangente de perda podem estar correlacionados a frequências de relaxação específicas. A condução iônica e eletrônica pode afetar a perda dielétrica em altas frequências devido menos tempo para que ocorra o processo de relaxação durante cada ciclo do campo alternado,

ocasionado aumento dos valores de $\tan\delta$. A temperatura pode induzir a perda dielétrica. O aumento da temperatura resulta em maior facilidade de os portadores de carga superar barreiras energéticas, causando picos de relaxação mais evidente, deslocando os picos de perda dielétrica, indicando variação na energia de ativação associado a um mecanismo específico.

Ainda, segundo Karmakar (2024), na operação de equipamentos elétricos como transformadores, isoladores e capacitores, reduzir perdas dielétricas é crucial para aumentar a eficiência destes dispositivos. O desempenho de componentes eletrônicos também é afetado pela perda dielétrica. Para o desenvolvimento de novas tecnologias, torna-se indispensável o estudo das perdas dielétrica em determinados materiais.

3.1.5 Relaxação dielétrica

Quando aplicamos um campo elétrico externo (\vec{E}) de corrente alternada (CA) em um dielétrico, os dipolos ou cargas deslocadas dentro do material tentam se alinhar em direção a esse campo de frequência angular ω , período T e frequência f . A frequência angular é descrita na equação 15:

$$\omega = 2\pi f \quad (15)$$

Relaxação dielétrica refere – se à resposta de relaxação de um material dielétrico ao campo aplicado. O tempo de relaxação dielétrica (τ) está relacionado ao atraso de alinhamento dos dipolos ou cargas deslocadas em função da aplicação do campo alternado. O modelo mais usado para descrever relaxação dielétrica em materiais é o modelo Debye. O modelo assume que todos os dipolos de um determinado material respondam a influência do campo elétrico aplicado com um único tempo de relaxação (τ) característico. Matematicamente isso pode ser traduzido segundo a equação 16 (Kao, 2004):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (16)$$

Onde $\varepsilon^*(\omega)$ é a permissividade complexa, ε_s permissividade estática (em baixa frequência, ε_∞ a permissividade em alta frequência e j a parte imaginária. $\varepsilon^*(\omega)$ é definida como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega) \quad (17)$$

A parte real da permissividade $\varepsilon'(\omega)$ está diretamente associada ao armazenamento de energia enquanto a parte imaginária $\varepsilon''(\omega)$ com as perdas dielétricas. As equações 18 e 19 correlacionam a parte real e imaginária com τ (Kao, 2004):

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (18)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (19)$$

Em baixa frequência com ω tendendo a 0, $\varepsilon'(\omega)$ tende a ε_s . Em altas frequências com ω tende valores elevados de frequência e $\varepsilon'(\omega)$ tende a ε_{∞} . Em baixas frequências todos os dipolos conseguem acompanhar a oscilação do campo. Já em alta frequência os dipolos não conseguem acompanhar a oscilação do campo levando a diminuição de $\varepsilon'(\omega)$. A frequência angular ω e τ guardam a seguinte relação:

$$\omega = \frac{1}{\tau} \quad (20)$$

Aparecerá um pico de relaxação em ω e f máximos em $\varepsilon''(\omega)$ quando $\omega\tau = 1$ na equação 19. O tempo de relaxação com a frequência máxima poderá ser calculado pela equação 21.

$$f_{máx} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (21)$$

Nos materiais como cerâmicas policristalinas e compósitos, o processo de relaxação dielétrica raramente segue o modelo Debye. A heterogeneidade microestrutural do material contribui significativamente para um comportamento não Debye: grãos e contorno de grão, interface eletrodo/material, defeitos estruturais e impurezas introduzem barreiras energéticas e diferentes dinâmicas de movimento de modo que a resposta dielétrica global do sistema não possa ser descrita por um único tempo de relaxação. Modelos matemáticos mais gerais foram desenvolvidos para descrever tais respostas. Cole – Cole, Cole – Davidson e Havriliak – Negami são modelos matemáticos que ajustam as respostas dielétricas experimentais do material em estudo.

3.2 Espectroscopia de Impedância

3.2.1 Introdução

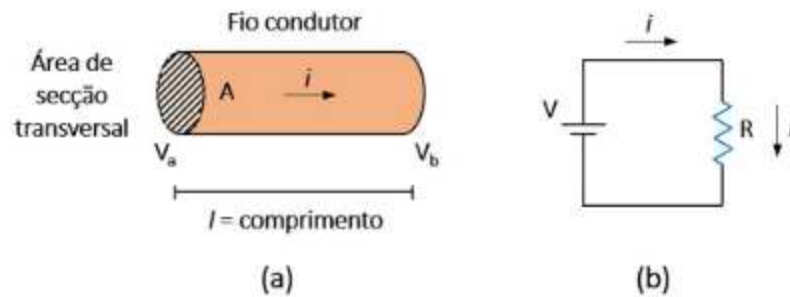
A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do Inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)) teve sua origem entre os anos de 1880 e 1900, quando o matemático Oliver Heaviside introduziu o cálculo operacional a fim de apurar as equações diferenciais de circuitos elétricos (Ferreira *et al.*, 2023). Em 1984, Walther Nernst de fato iniciou os estudos na área, medindo a constante dielétrica de eletrólitos aquosos em diferentes fluídos orgânicos. Em 1903, Friedrich Krüger combinou os conceitos de teoria de difusão propostos por Warburg com o conceito de capacitor de dupla camada de Helmholtz nascendo assim a teoria de polarização, aplicando a técnica no estudo de respostas do eletrodo de mercúrio. Em 1947, John Edward Brough Randles elaborou um circuito equivalente para estudar a cinética reações de adsorção em eletrodos de mercúrio polarizados idealmente. Com o desenvolvimento de softwares computacionais a partir de 1970, capazes de executar a análise por valores de mínimo quadrado complexo não linear de dados de impedância a EIS transfigurou – se como um grande instrumento de grande importância para o estudo da eletroquímica (Ferreira *et al.*, 2023).

Em cerâmicas ou materiais sólidos, a medição de parâmetros elétricos como impedância, admitância, capacitância ou constante dielétrica, em função da frequência é conhecido como *Espectroscopia de Impedância* (IS) (Karmakar, 2024). A técnica pode ser aplicada para compreender processos de polarização de dielétricos com base em seus tempos ou frequência de relaxação. Um sinal senoidal de corrente alternada em uma ampla faixa de frequências é aplicado sobre o material em estudo e a resposta é analisada através de um analisador de impedância. O sistema eletrocerâmico é considerado linear e invariante no tempo, onde seu comportamento não é afetado pelo tempo em uma faixa de frequência. O processo pode ter sua temperatura variada para detecção de processos termicamente ativados em função de sua condutividade. Dependendo do tipo de material investigado, diversos processos elétricos podem ser resolvidos, especialmente em materiais policristalinos, onde as polarizações elétricas ocorrem devido à menor condutividade dos contornos de grão em comparação com seus interiores dos grãos (Karmakar, 2024).

3.2.2 Princípio básico de Espectroscopia de Impedância

Para um condutor de corrente contínua (CC) com área de secção transversal A de comprimento l (m) sob o fluxo de uma corrente elétrica de intensidade i (A) conforme a Figura 5(a), em um circuito de tensão V Figura 5(b), a resistência elétrica R (Ω) segundo a lei de Ohm pode ser dada pela equação 22:

Figura 5 – Fio condutor e circuito elétrico



Fonte: Ferreira *et al.* (2023, p. 541).

$$R = \frac{V}{i} \quad (22)$$

Para um circuito de corrente alternada (CA), o conceito de resistência deve ser revisto, e expandido devido ao comportamento ondulatório da corrente elétrica alternada.

Quando um dado material é submetido uma tensão alternada $V(t)$, surge como resposta uma corrente elétrica alternada $i(t)$. O princípio fundamental por trás de um experimento de impedância consiste na aplicação desta tensão senoidal ou corrente elétrica senoidal, monitorando a resposta de corrente ou da tensão em função da frequência sob diferentes condições como temperatura ou tensão de polarização. A impedância $Z(\omega)$ é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (23)$$

A equação 24 representa o comportamento da tensão (AC) em função do tempo. A expressão matemática geral para $V(t)$ é:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (24)$$

V_0 é o valor máximo da amplitude da tensão (A), θ fase inicial, ω frequência angular (rad/s), a frequência (Hz) e t o tempo (s). Combinando as equações (15) e (20) podemos escrever $V(t)$ como:

$$V(t) = V_0 \sin(2\pi ft + \theta) \quad (25)$$

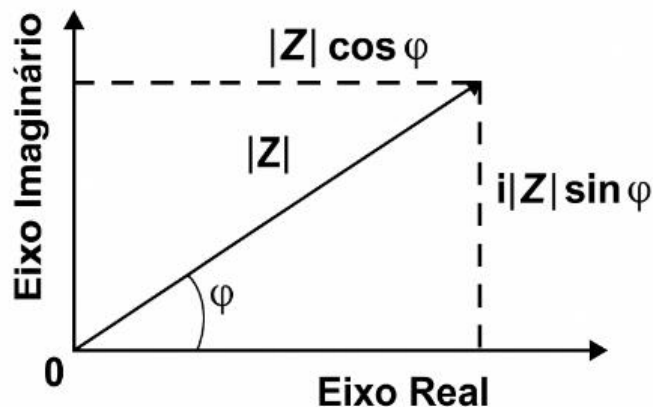
De forma semelhante, $i(t)$ pode ser escrita como:

$$i(t) = i_0 \sin(2\pi ft + \phi) \quad (26)$$

Sendo i_0 a amplitude ou valor máximo da onda de corrente senoidal (A), ϕ ângulo de fase, f a frequência (Hz) e t o tempo (s).

A aplicação de álgebra complexa pode ser usada para resolver problemas em circuitos elétricos de corrente alternada incluindo sistemas senoidais. A Figura 6 apresenta o plano complexo do número Z (impedância) que será composto por uma componente real Z' e uma componente imaginária Z'' (Yuan *et al.*, 2010).

Figura 6 – Plano complexo do número Z



Fonte: Yuan *et al.* (2010, p. 55).

Temos que:

$$Z = Z' + jZ'', \quad j = \sqrt{-1} \quad (27)$$

Expresso na forma polar temos:

$$Z = |Z|e^{i\varphi} \quad (28)$$

Ou

$$Z = |Z| (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (29)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (30)$$

Seja φ argumento do ângulo de Z, dado por:

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (31)$$

A tensão e a corrente senoidal descritas pelas equações (25) e (26) podem ser escritas na forma de números complexos definidas como fasores ou representações fasoriais que serão descritos em negrito para diferenciá-los dos números complexos:

$$\mathbf{V} = V_0 e^{i\theta} \quad V_0 < \theta \quad (32)$$

$$\mathbf{I} = I_0 e^{i\phi} \quad V_0 < \phi \quad (33)$$

3.3 Formalismo do módulo elétrico M

O módulo elétrico complexo M^* é definido como o inverso da permissividade complexa (ε^*) descrita na equação (17), sendo composto por uma componente real M' e uma imaginária M'' descrito pela equação 34 (Khatun; Kabir, 2021):

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + jM'' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + j \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (34)$$

Onde:

$$M' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (35)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (36)$$

M' está relacionada ao armazenamento de energia no material, com valores pequenos em baixa frequência, pois a polarização consegue acompanhar a oscilação do campo.

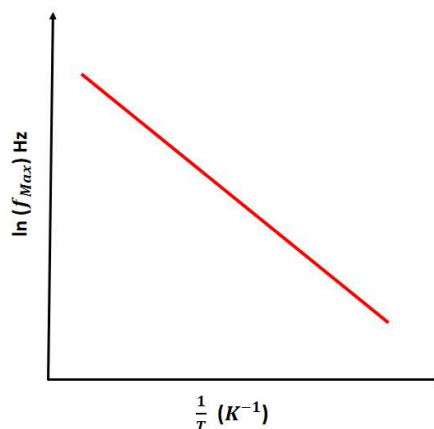
M'' está relacionado à relaxação dielétrica em função das perdas associadas ao realinhamento do dipolo. Assim como em ϵ'' , M'' apresenta um pico de relaxação em função da frequência correspondente ao tempo de relaxação na frequência máxima que pode ser calculado pela equação (20) (Boukheir *et al.*, 2018). A energia de ativação do processo (E_a) pode ser calculada usando as equações 37 e 38:

$$f_{M\acute{a}x} = f_0 \cdot e^{(-E_a/TK_b)} \quad (37)$$

$$\ln (f_{M\acute{a}x}) = \ln (f_0) - \frac{E_a}{K_B T} \quad (38)$$

Onde $f_{M\acute{a}x}$ (Hz) é a frequência máxima, f_0 parâmetro de proporcionalidade, E_a (eV) a energia de ativação, T (K) a temperatura absoluta e K_B a constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K). A equação 38 descreve uma reta com inclinação negativa e a energia de ativação pode ser calculada pela inclinação ($-E_a/K_B$) que é o seu coeficiente angular. A Figura 7 descreve o comportamento matemático da reta.

Figura 7 – Inclinação da reta $\ln x (1/T)$



Fonte: Próprio autor.

No processo de relaxação termicamente ativado, o aumento da temperatura diminui o tempo de relaxação (τ) e o pico de M'' se desloca para frequências maiores (Barsoukov; Macdonald, 2005).

3.4 Circuitos equivalentes, Diagrama de Nyquist e Bode

A espectroscopia de Impedância pode ser uma abordagem poderosa para entendermos os mecanismos internos de um sistema utilizando modelos de circuitos equivalentes. A resposta de um sistema submetido a um campo elétrico alternado variando a frequência pode ser interpretada por um circuito equivalente, sendo este, um modelo matemático no qual o comportamento do material é representado por uma combinação de elementos elétricos ideais (resistores, capacitores, indutores, elemento de fase constante (CPE)) (Yuan *et al.*, 2010). O objetivo de um circuito equivalente, não é necessariamente, reproduzir a estrutura física do material, mas traduzir o seu comportamento com base em um conjunto de parâmetros quantificáveis como resistência (R) de soluções, ou de eletrodos. Resistência de grão (Rg) e contorno de grão (Rgb), capacitância (C), Constante de fase (Q), fator de dispersão (n) do CPE, resistência de transferência de carga (Rct) e impedância de Warburg. Um modelo de circuito equivalente ajustado aos dados experimentais pode sugerir processos ou mecanismos que acontecem dentro do sistema em estudo. Os elementos básicos de um circuito equivalente e suas impedâncias estão descritos na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Elementos de um circuito equivalente

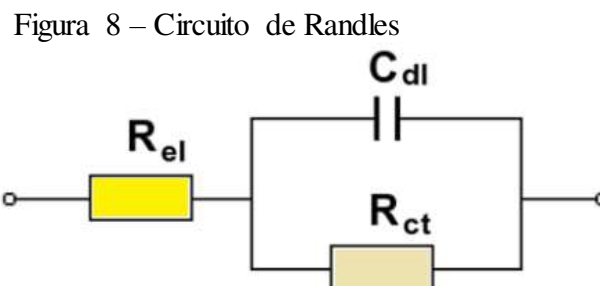
Elemento	Parâmetro	Interpretação física	Impedância	Unidade no SI
Resistência	R	Representa a resistência interna do material ao fluxo de corrente elétrica.	$Z_R(\omega) = R$	Ohm Ω
Capacitância	C	Representa a capacidade de um sistema de armazenar carga elétrica quanto submetido a um campo elétrico.	$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C}$	$F(\text{Farad}) = \frac{C}{V}$
Indutância	L	Energia armazenada em um campo magnético devido ao fluxo da corrente.	$Z_L(\omega) = j\omega L$	$H(\text{Henry}) = \Omega s$
Elemento de fase constante (CPE)	Q e n	Q atua como pseudocapacitância; n indica Dispersão/heterogeneidade.	$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$	$Q = \Omega^{-1} \cdot s$

Fonte: adaptada de Yuan *et al.* (2010).

A resistência de Warburg representa um elemento de circuito equivalente relacionado ao transporte de massa em um processo eletroquímico. Essa resistência é dependente da frequência e consiste tanto de resistência quanto de capacitância. A sua aplicação está diretamente relacionada a sistemas eletroquímicos onde o transporte de espécies iônicas ou moleculares até a interface eletrodo/eletrólito é determinante para o desempenho.

3.4.1 Circuito de Randles, diagrama de Nyquist e Bode

O circuito de Randles é o modelo mais simples de uma interface eletroquímica. O circuito inclui uma resistência do eletrólito (**Rel**) (também chamada de resistência da solução), uma capacitância de dupla camada (**Cdl**) e uma resistência de transferência de cargas (**Rct**) (Yuan *et al.*, 2010). A Figura 8 apresenta um circuito equivalente de Randles.



Fonte: adaptada de Yuan *et al.* (2010, p. 85).

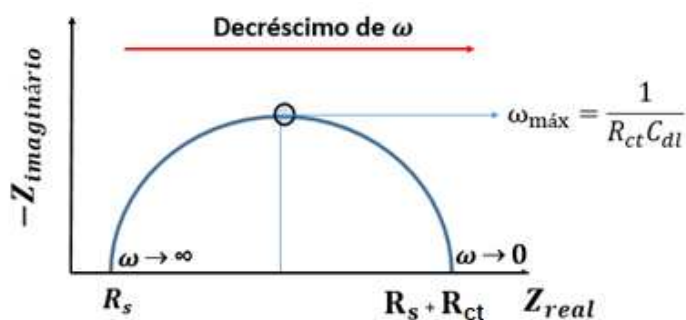
De acordo com a Figura 8 temos uma associação de **Rel** ou **Rs** (resistência da solução) em série com uma associação em paralelo **Cdl // Rct**. A impedância no circuito de Randles é descrita pela equação 39:

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (R_{ct}\omega C)^2} - j \frac{R_{ct}^2 \omega C}{1 + (R_{ct}\omega C)^2} \quad (39)$$

Analisando a equação 39, observamos que em altas frequências com ω tendendo ao infinito, Z tende a R_s . Em baixas frequências ω tendendo a zero, Z tende a $R_s + R_{ct}$. A Figura 9 apresenta o diagrama de Nyquist para o circuito de Randles. Na frequência angular máxima, é possível calcular **Cdl**. O espectro de Nyquist é uma representação da impedância real (Z') com a imaginária (Z''). Os valores das impedâncias podem ser obtidos a partir de um analisador de impedância que opera em uma determinada faixa de frequência. Através dos dados

experimentais, é possível a construção do espectro de Nyquist e com a utilização de software, simular o modelo de circuito equivalente para o material investigado.

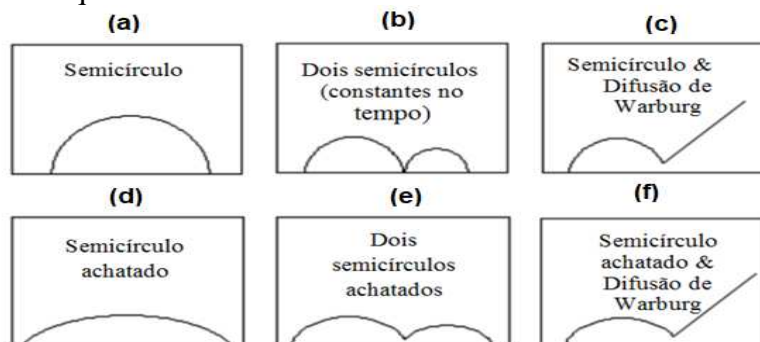
Figura 9 – Diagrama de Nyquist em circuito de Randles



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a relação com frequência não fica explícita no plano de impedância complexa descrito na Figura 9. Cada ponto no espectro corresponde a uma frequência distinta. Os diferentes perfis do diagrama são mostrados na Figura 10.

Figura 10 – Diagramas de Nyquist típicos de sistemas eletroquímicos



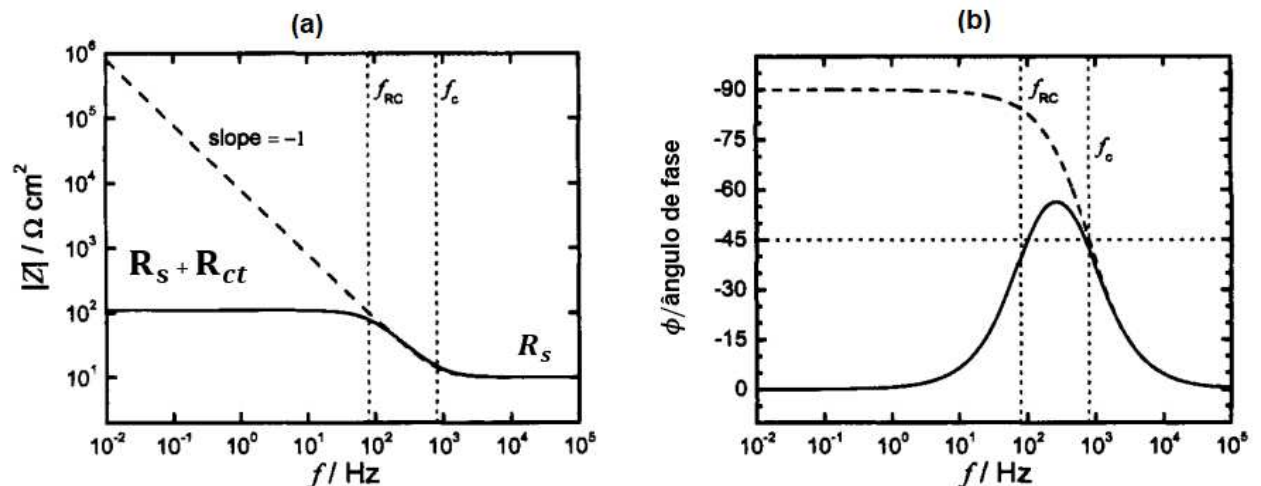
Fonte: Adaptada de Yuan *et al.* (2010, p. 84).

O semicírculo único (a) é característico de um circuito equivalente RC ideal em paralelo, com um único processo de relaxação e constante de tempo bem definida. Material denso e cristalino onde o transporte elétrico ocorre interiormente ao grão (bulk). A interceptação em Z' fornece a resistividade intrínseca do material, relacionada a condução iônica ou eletrônica no corpo cerâmico. O semicírculo achatado (d) diferentemente do primeiro, evidencia um comportamento que não segue um capacitor ideal. Sua resposta é modelada por um elemento de fase constante (CPE) descrito na tabela 1 cujo valor de n ($0 < n < 1$) representa o grau de dispersão de tempos de relaxação (Yuan *et al.*, 2010). O achatamento ocorre devido a presença

de microestruturas heterogêneas, rugosidade superficial, porosidade ou variação na composição estequiométrica. Quanto menor o valor de n , mais dispersiva e não ideal é a resposta do sistema. A presença de dois arcos distintos (b) e (e) indicam processos distintos de relaxação com constantes de tempos de relaxação diferentes. Em (b), o primeiro arco em alta frequência está associado ao transporte do grão, enquanto o segundo arco ao contorno de grão. Em um material policristalino o contorno de grão oferece uma barreira à condução devido a defeitos estruturais, segregação, fases secundárias, resultando em um maior tempo de relaxação, maior valor de resistência em relação ao grão. Os dois arcos achatados (e) refletem a heterogeneidade nos tamanhos de grãos, e variação da condutividade entre diferentes regiões (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017). Em (c) e (f) temos os semicírculos combinados com a difusão ou impedância de Warburg representada por uma linha de 45° em relação a Z' em baixa frequência. Sua presença no espectro evidencia processos difusivos, com transporte de cargas limitado pela difusão de espécies iônicas ou eletrônicas. Seu achatamento indica comportamento não idealizado (CPE) associado a heterogeneidade em baixas frequências, sendo mais um processo de difusão.

O diagrama de Bode, diferentemente do Nyquist, apresenta sua funcionalidade em relação a frequência onde observamos a relação $|Z|$ e o ângulo de fase (ϕ) com a frequência na escala logarítmica (log).

Figura 11 – Diagramas de Bode



Fonte: Orazem e Tribollet (2008, p. 70-72).

A Figura 11 apresenta os diagramas para um circuito de Randles. Em baixas frequências os valores de $|Z|$ convergem para $R_s + R_{ct}$ e em altas frequências para R_s . A reta tracejada com *slope* (inclinação) -1 corresponde a um capacitor ideal. Observa-se que os valores

de $|Z|$ decresce entre os dois patamares, sendo que esse comportamento é dominado pela capacitância de dupla camada C_{dl} . Em baixa e alta frequência ϕ tende a 0° . Comportamento resistivo.

3.4.2 Elemento de fase constante (CPE)

O elemento de fase constante, do inglês (Constant Phase Element (CPE)), é um elemento empírico usado para representar um comportamento capacitivo não ideal ou dispersivo em sistemas eletroquímicos (Yuan *et al.*, 2010). Sua impedância foi descrita na tabela 1, descrita novamente na equação 40:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (40)$$

Q é um parâmetro ou constante do CPE. n é um expoente de dispersão que caracteriza o comportamento do CPE. Para ($n = 1$) comportamento capacitivo, $Q = C$ (capacitor ideal), ($n = 0$) comportamento resistivo e ($n = -1$), comportamento indutivo e ($n = 0,5$) comportamento que pode ser descrito por difusão de Warburg (Yuan *et al.*, 2010).

3.5 Antenas Ressonadoras dielétricas

3.5.1 Ressonadores dielétricos

Um ressonador dielétrico é um componente eletromagnético que exibe ressonância em uma determinada faixa de frequência, modelados em formatos de discos (Sebastian; Ubi; Jantunen, 2017). Para que um material possa operar como um ressonador, é importante que ele apresente fator de qualidade elevado, valores de permissividades relativas adequados, baixa tangente de perda e temperatura na frequência de ressonância próximo de zero (Nogueira *et al.*, 2023). Materiais cerâmicos são usados como ressonadores dielétricos.

3.5.2 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) pode ser obtido experimentalmente medindo a frequência de ressonância (f_0) do material cerâmico em

diferentes temperaturas. Para uma variação de temperatura ΔT , τ_f pode ser calculado pela equação 41 (Silva; Fernandes; Sombra, 2012).

$$\tau_f = \frac{fT_F - fT_i}{fT_i(fT_F - fT_i)} \times 10^6 \quad (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (41)$$

fT_F e fT_i são respectivamente as frequências medidas nas temperaturas final e inicial do intervalo térmico. Em um gráfico f_0 versus T, a inclinação da reta df_0/dT nos fornece o valor de τ_f . A estabilidade térmica da frequência de operação é indicada pelo valor de τ_f . Um valor diferente de zero pode provocar deslocamento da frequência quando a temperatura varia. Isso pode provocar problemas de calibração, perda de sinal ou erro de sintonia. Valores próximos de zero implicam em estabilidade de f_0 com variação de T, muito útil para dispositivos ou materiais cerâmicos que irão atuar na região de micro-ondas. Isso significa que a frequência de operação não sofre influência da variação da temperatura. Quando o valor de $\tau_f < 0$, a frequência de ressonância diminui com o aumento da temperatura. Já com $\tau_f > 0$ a frequência de ressonância aumenta com o aumento da temperatura. No presente trabalho, o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância foi calculado pelo método SFS (Silva – Fernandes – Sombra), usando o modo HE₁₁ δ .

3.5.3 Fator de qualidade (Q)

Em materiais dielétricos, a $\text{tg}\delta$ está associada as perdas por dissipação de energia elétrica devido a processos físicos como condução elétrica, polarização por carga espacial, polarização orientacional, polarização iônica, polarização elétrica, relaxação dielétrica, ressonância dielétrica e perdas oriundas de processos não lineares (Sebastian; Ubi; Jantunen, 2017). O fator de qualidade (Q) pode ser definido matematicamente pela equação 42:

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} \quad (42)$$

De acordo com a equação 42, baixa tangente de perda implica em um alto fator de qualidade (Q), característica desejável para ressoadores dielétricos que atuam na faixa de micro-ondas e filtros de alta seletividade. Para dispositivos de RF e micro-ondas o fator de qualidade pode determinar a eficiência energética de um ressoador e em antenas o grau de confinamento e a

largura da banda de radiação. Materiais com alto fator de qualidade são ideais para operarem como ressoadores dielétricos. Em micro-ondas é comum representar o desempenho do dielétrico por $(Q \times f)$, onde f é a frequência de ressonância.

3.5.4 Permissividade relativa (ϵ_r)

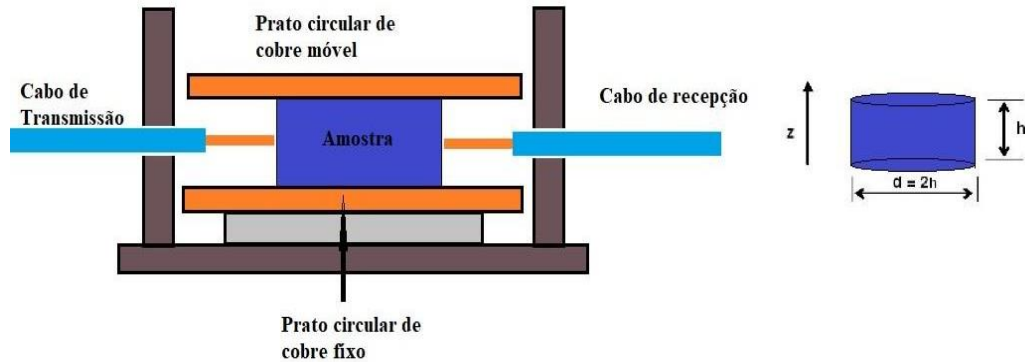
A permissividade relativa (ϵ_r), como citado na secção 3.1.3, é uma propriedade ou parâmetro importante, pois nos oferece a possibilidade de quantificar a capacidade de um determinado material que está submetido a ação de um campo elétrico externo em armazenar energia. Já sabemos que ela precisa ter valores adequados para que um determinado material possa atuar como ressoador. No universo de materiais cerâmicos, investigar e conhecer os valores de ϵ_r é essencial para que possamos promover um equilíbrio entre o processo de miniaturização, estabilidade térmica e perdas dielétricas. Isso assegura o desempenho ideal ou próximo do ideal de materiais ou dispositivos que irão operar na região de micro-ondas e radiofrequência.

3.5.5 O método Hakki – Coleman e a determinação de ϵ_r , $tg \delta$ e Q

A medição das propriedades dielétricas desempenha um papel fundamental na caracterização de materiais para diferentes aplicações (Sebastian; Ubig; Jantunen, 2017). O método Hakki – Coleman pode ser usado para caracterizar materiais dielétricos em micro-ondas. Pode – se determinar a permissividade relativa, a tangente de perda e o fator de qualidade, que são propriedades principais de um material cerâmico que irá operar na faixa de micro-ondas. Um ressoador dielétrico (DR) de diâmetro (D) e comprimento (L) é inserido entre duas placas condutoras e paralelas geralmente de cobre revestidas com ouro ou prata. A medição das propriedades dielétricas é feita através da análise do comportamento eletromagnético do modo TE_{011} no qual o campo elétrico gerado atua em direção perpendicular ao eixo do cilindro, garantindo maior precisão e redução da interferência de outros modos (Hakki; Coleman, 1960). Para obter uma separação de modos adequada e evitar a perturbação do modo TE_{011} por modos ressoantes próximos, a razão D/L deve ser 2, assegurando que outros modos ressonantes fiquem afastados da frequência principal. O método foi proposto por B.W. Hakki e P.D. Coleman em 1960, sendo baseado na ressonância de um disco cilíndrico de cerâmica dielétrica colocada entre duas placas metálicas, conforme a Figura 12 abaixo extraída de Sarmiento (2023). A amostra forma uma cavidade ressoante no qual o modo transversal

elétrico TE_{011} é utilizado. Nesse modo, o campo elétrico é máximo no centro e nulo nas superfícies metálicas, enquanto o campo magnético forma linhas circulares à base. Um analisador de rede vetorial (VNA) é usado para medir f_0 .

Figura 12 – Equipamento usado no método Hakki – Coleman



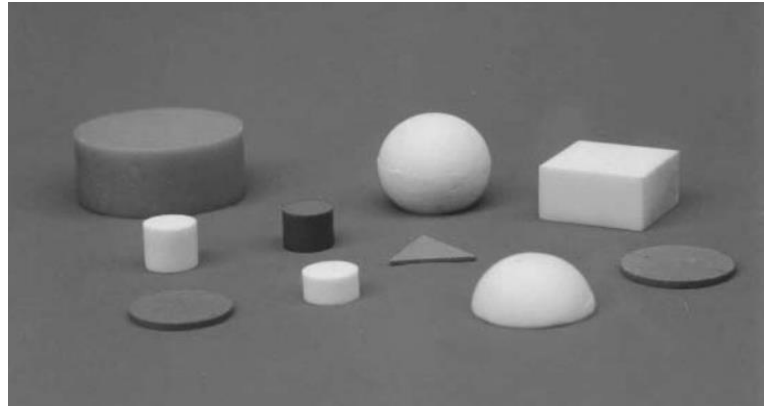
Fonte: Sarmento (2023, p. 52).

O método é sensível as dimensões da amostra, bem como sua rugosidade e porosidade. Não permite calcular ϵ'' .

3.5.6 Antenas Ressoradoras Dielétricas (ARD)

As duas últimas décadas do milênio anterior tiveram a oportunidade de testemunhar o surgimento das Antenas Ressoradoras Dielétricas como uma nova alternativa para aplicações em dispositivos de micro-ondas e radiofrequência (Petosa, 2007). Uma antena ressoadora dielétrica é um dispositivo de radiação eletromagnética onde o elemento ressoador, não é metálico, sendo constituído de um material dielétrico cerâmico (Sebastian; Uvic; Jantunen, 2017). O material ressoa em frequências de micro-ondas (3GHz – 300 GHz), convertendo ondas estacionárias internas em ondas eletromagnéticas que podem ser radiadas para o espaço livre ao seu redor. Uma ARD ou ADR pode ter diferentes formatos ou geometrias. Geometria esférica, cilíndrica, retangular são as geometrias mais comuns para ARD. A Figura 13 apresenta geometrias diversificadas de antenas ressoadoras dielétricas.

Figura 13 – Diferentes formas de ARD



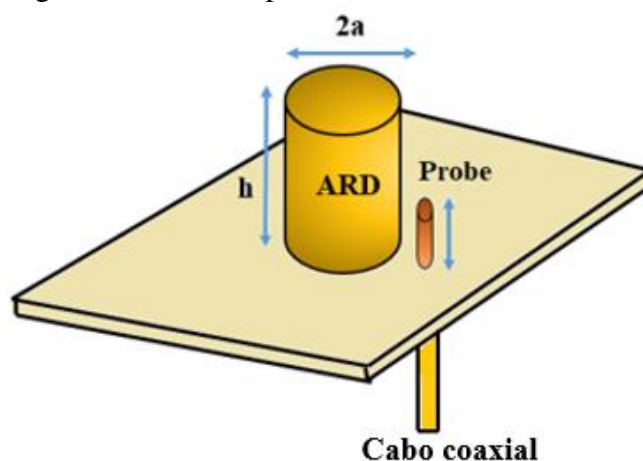
Fonte: Leung e Long (2003, p. 2).

Ressoadores de esferas e em formatos de anel ou rosquinhas (toroides) não metálicos que operam na faixa de micro-ondas foram demonstrados pela primeira vez em 1939 por Richtinger e seus modos foram analisados também pela primeira vez no início da década de 1960 por Okaya e Barash (Petosa, 2007). A partir de 1960, os materiais cerâmicos de baixa perda e alto fator de qualidade abriram caminho para o uso desses ressoadores em aplicações de circuitos, filtros e osciladores, oferecendo uma alternativa compacta ao ressoador de cavidade de guia de onda e uma tecnologia mais adequada para integração em circuitos impressos. A forma cilíndrica é a mais usada como ARD, com $\epsilon_r \geq 35$ facilitando a compactidade, o ajuste final de ϵ_r , ajuste de suas dimensões físicas e frequência de ressonância (Petosa, 2007). De acordo com Petosa (2007), os materiais mais adequados para antenas ressoadoras dielétricas devem apresentar $20 \leq \epsilon_r \leq 50$, $\text{tg}\delta < 10^{-3}$ e $\tau_f \approx 0$ ppm/°C. Isso garante alta eficiência, boa estabilidade térmica e dimensões reduzidas.

Para entender como uma ADR funciona, imagine que tenhamos uma caixa retangular metálica fechada. Ao aplicar uma onda eletromagnética em seu interior, ocorre reflexão desta onda entre as paredes, formando ondas estacionárias. O padrão de vibração destas ondas é chamado de modo estacionário. No caso do material metálico, a energia confina – se em sua cavidade por reflexão. Em ADRs, não temos paredes reflexivas como em uma cavidade metálica. Em um material cerâmico, com determinados valores de ϵ_r , devido a sua estrutura interna, a forma como o campo elétrico é confinado muda completamente. Quando um campo eletromagnético de uma fonte externa atinge o material cerâmico com determinada geometria, os dipolos elétricos internos do material vibram provocando a formação de modos ressonantes, que são padrões internos estáveis de campos elétricos e magnéticos. O material armazenará energia e irradiará parte dela na forma de ondas eletromagnéticas atuando como uma cavidade aberta. Como resultado final temos um dispositivo que converte um campo elétrico oscilante

em onda eletromagnética irradiada. A excitação de uma ADR é feita por um mecanismo de alimentação que transfere energia de uma fonte geradora de micro-ondas para o material em estudo. Diversas formas de alimentação podem ser usadas. A mais comum está descrita na Figura 14: ADR está sobre um plano terra metálico, sendo h sua altura e a seu raio, posicionada ao lado de uma sonda SMA (probe) conectada por um cabo coaxial a seu pino que gera o campo elétrico que excita o modo ressonante desejado dentro da antena.

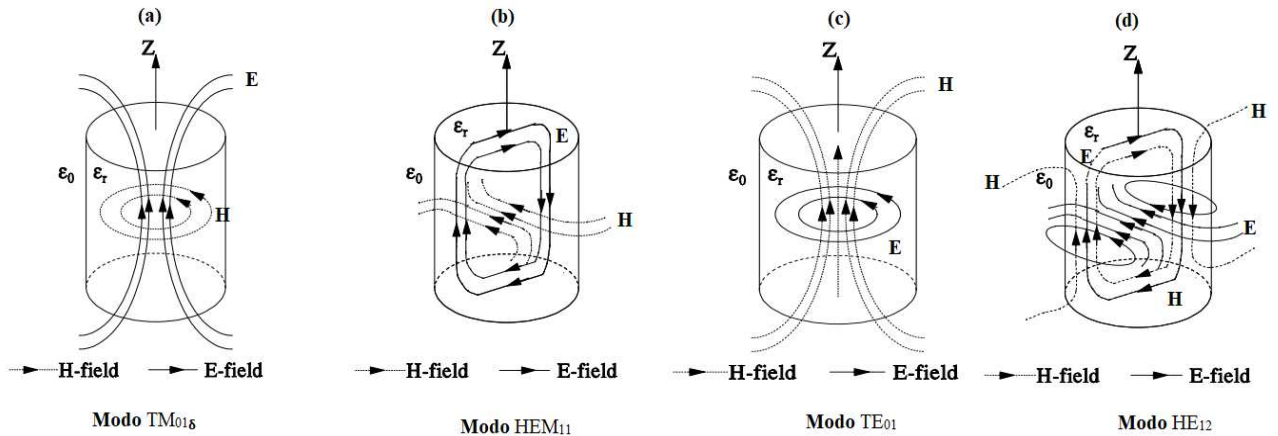
Figura 14 – Base experimental ADR



Fonte: Próprio autor.

Os modos podem ser entendidos de forma mais simples como sendo as formas de vibrações internas dentro do dielétrico, cada um com seus padrões de campo e frequência de ressonância. São classificados em Transversal elétrico (TE) do inglês (Transverse Electric), Transversal Magnético (TM) (Transverse Magnetic) e Híbrido Eletromagnético (HEM) (Hybrid Electric – Magnetic). A Figura 15 apresenta as orientações dos campos elétricos (E-field) e magnéticos (H- field) sem plano de terra nos respectivos modos:

Figura 15 – Distribuição dos campos magnéticos e elétricos nos modos



Fonte: Luk e Leung (2003, p. 33).

O cilindro representa o ressonador dielétrico com permissividade ϵ_r , ϵ_0 representa a permissividade do meio ou do ar. O eixo Z indica a direção axial do cilindro. As linhas pontilhadas representam o campo magnético (H-field) e as linhas cheias o campo elétrico (E-field). Quando o ARD da Figura 13 é excitado por uma alimentação apropriada, uma frequência mínima de excitação é atingida, denominada frequência de ressonância (f_r). A frequência de ressonância é derivada da oscilação harmônica entre os campos elétricos e magnéticos formando modos ressonantes. Para isso devemos identificar o modo ressonante da antena para que possamos encontrar a frequência de ressonância naquele modo. Para uma ARD de altura h , raio a e permissividade ϵ , sendo c a velocidade da luz, as frequências de ressonâncias podem ser calculada pelas equações 43 a 45:

$$f_{TE01\delta} = \frac{2.237c}{2\pi a \sqrt{\epsilon} + 1} \left[1 + 0.2123 \left(\frac{a}{2h} \right) - 0.008982 \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right] \quad (43)$$

$$f_{HE11\delta} = \frac{6.324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon} + 2} \left[0.27 + 0.36 \left(\frac{a}{2h} \right) - 0.02 \left(\frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (44)$$

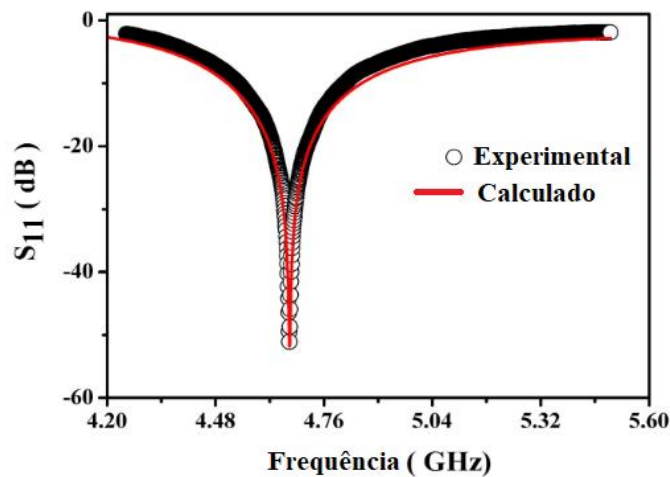
$$f_{TM11\delta} = \frac{c}{2\pi a \sqrt{\epsilon} + 2} \left[\sqrt{(3.83)^2 + \left(\frac{\pi a}{2h} \right)^2} \right] \quad (45)$$

Os resultados de simulação de antenas HFSS podem ser apresentados em forma gráfica S_{11} (dB) versus f . S_{11} é denominado de coeficiente de reflexão na porta 1. Seu valor pode ser obtido da equação 46:

$$S_{11} = \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0}; \quad |S_{11}|_{dB} = -20 \log_{10}|S_{11}| \quad (46)$$

Z_{in} é a impedância de entrada antena/ressoador e Z_0 é a impedância do sistema. O gráfico apresentará um mínimo que corresponde a f_r . A banda útil apresenta valores de $S_{11} \leq -10dB$ (Petosa, 2007). A Figura 16 mostra a representação dos resultados obtidos por simulação:

Figura 16 – Simulação em antenas



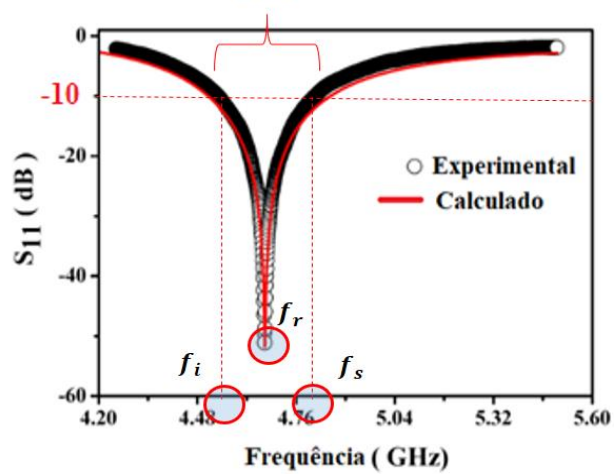
Fonte: Próprio autor.

A largura de banda (BW) do inglês (Bandwidth), é um parâmetro que representa o intervalo de frequência no qual a antena mantém desempenho satisfatório de radiação e casamento de impedância. É o intervalo de frequência ao redor da frequência de ressonância onde a antena apresenta baixo coeficiente de reflexão, mantendo ganho e eficiência aceitável. Ela pode ser calculada pela equação 47:

$$BW = \frac{f_s - f_i}{f_r} \times 100 \quad (47)$$

Observa-se na equação 47 que BW é uma relação entre faixa de frequência e frequência de ressonância. Os valores de f_s (frequência superior a f_r) e f_i (frequência inferior a f_r) podem ser obtidos na Figura 17, em -10 dB, conforme mostrado logo abaixo:

Figura 17 - Espectro de S_{11} e BW



Fonte: Próprio autor.

4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que se baseia na interação de um feixe de elétrons primários focalizados e os átomos da superfície de uma determinada amostra, obtendo uma imagem de alta resolução da superfície do material. Essa interação pode gerar diversos sinais destacando – se elétrons secundários (SE) de baixa energia sendo emitidos das camadas superficiais fornecendo informações topográficas detalhadas e de boa resolução. O feixe de elétrons é varrido sobre a superfície do material de ponta a ponta e seus sinais são coletados e transformados em imagem digital com resolução variando de 1 a 10nm com ampliação que pode ocupar uma escala de 500.000X. A técnica permite observar a morfologia, topografia e distribuição de grãos em uma amostra cristalina. Em materiais sólidos, principalmente em materiais cerâmicos, a técnica é usada para avaliar grão e contorno de grão em processo pós sinterização, bem como o grau de densificação e porosidade do material. Interfaces intergranulares que podem influenciar diretamente nas propriedades elétricas e dielétricas de um dado material também podem. Crescimento anormal de grão e mecanismos de coalescência também podem ser observados. Também é possível realizar estudos comparativos entre amostras que foram sinterizadas em diferentes temperaturas.

4.2 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

É uma técnica acoplada ao MEV empregada para identificação qualitativa e semiquantitativa dos elementos químicos presentes em uma amostra que será analisada. Durante a varredura do MEV, as composições elementares de regiões em análise podem ser determinadas ou o mapeamento da distribuição dos elementos químicos em uma determinada área superficial. Seu princípio de funcionamento baseia – se na interação de elétrons incidentes que interagem com os átomos da amostra, provocando a ionização de camadas mais internas. Quando os elétrons mais externos a essa camada preenchem esse espaço, saindo de um nível de maior energia para um de menor energia, ocorre a emissão de um Raio X característico cujo a energia é quantizada para cada elemento químico. O sistema EDS coleta esses fótons de Raio X por meio de um detector semiconductor, podendo ser de silício dopado com lítio ou de silício com óxido. Os resultados são mostrados na forma de espectro com picos de energia em KeV

correspondentes aos elementos presentes, permitindo a identificação qualitativa de cada elemento no material em estudo.

A integração das técnicas MEV e EDS constituem uma poderosa ferramenta de estudo dos sólidos, tais como materiais cerâmicos fornecendo informações morfológicas superficiais e informações qualitativas dos elementos presentes na amostra.

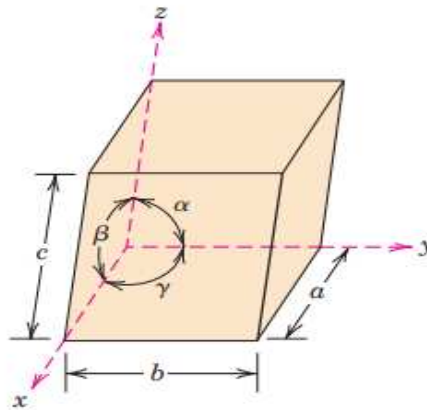
5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

5.1 Estruturas Cristalinas

Átomos, íons e moléculas em estruturas sólidas podem se organizar em relação uns aos outros formando estruturas cristalinas com arranjos bem ordenados que se repetem em toda extensão do sólido. A menor unidade de organização espacial de átomos um cristal é denominada de célula unitária. Sólidos que apresentam células unitárias são classificados de cristalinos. As células unitárias agrupadas formam a rede cristalina que por sua vez, darão origem ao cristal solidificado. Sólidos que não apresentam organização interna são chamados de amorfos. As propriedades de um sólido dependem da estrutura cristalina do material, ou seja, da forma como seus átomos, íons ou moléculas estão organizados (Callister, 2021).

A célula unitária apresenta uma geometria que é definida em termos de seis parâmetros denominados de parâmetros de rede. a , b e c são parâmetros relacionados às arestas da célula e α , β e γ são os ângulos entre as arestas. A Figura 18 apresenta os seis parâmetros de rede com base nas coordenadas x , y e z :

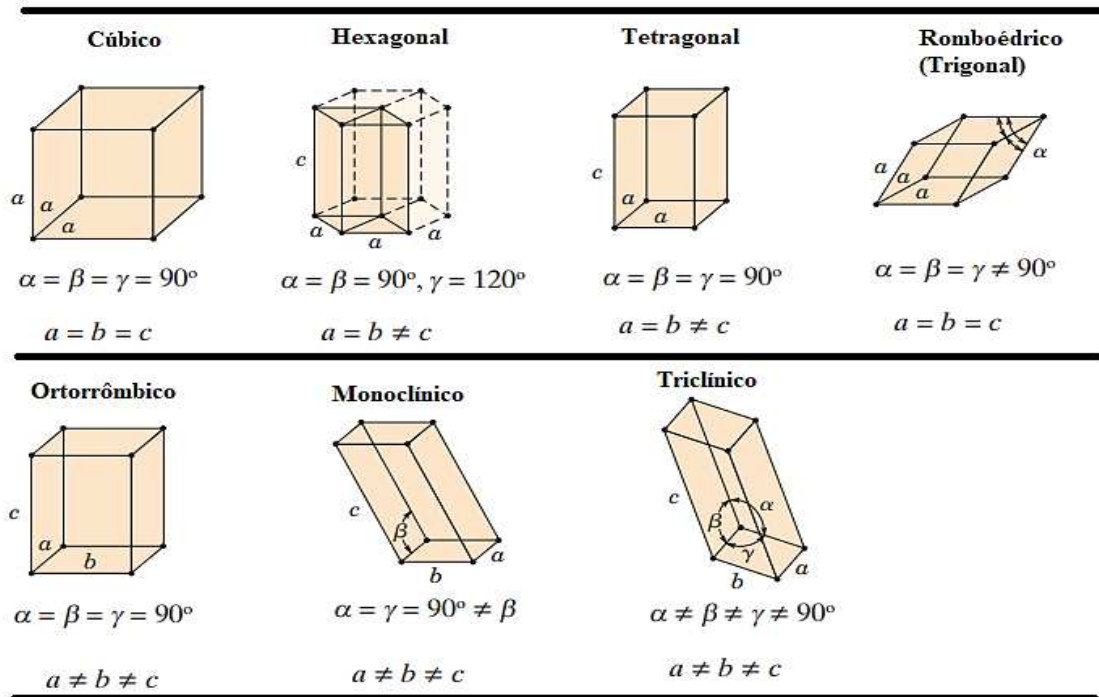
Figura 18 – Parâmetros de rede em coordenadas x , y e z



Fonte: Callister (2021, p. 51).

A combinação dos parâmetros de rede leva à formação e classificação de sete sistemas cristalinos descritos na Figura 19:

Figura 19 – Sistemas cristalinos



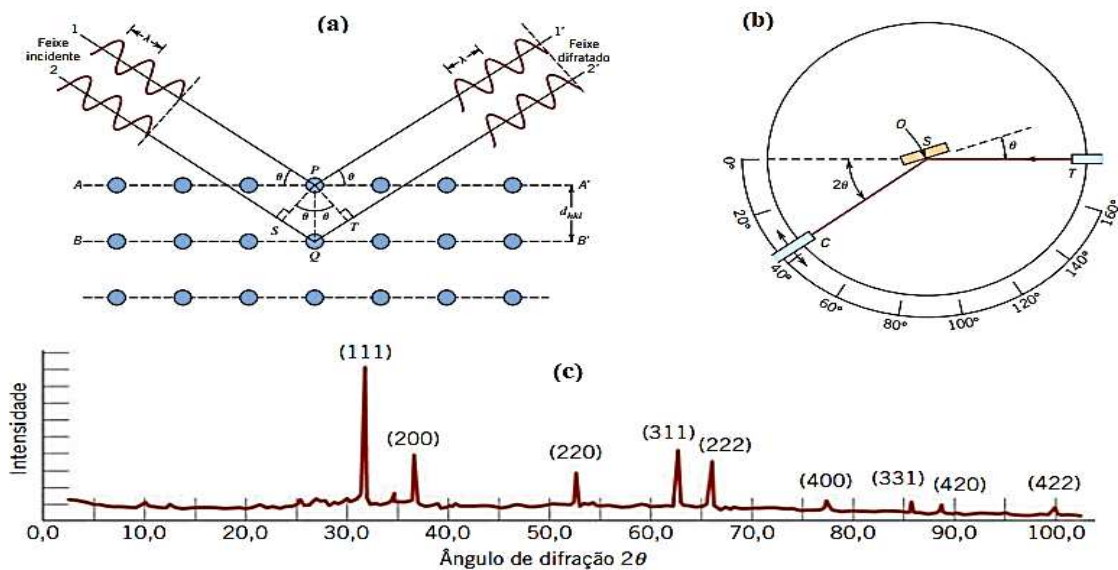
Fonte: adaptada de Callister (2021, p. 52).

5.2 Difração de Raios X

A difração de Raios X é uma técnica que ajuda a investigar e compreender a estrutura interna de um sólido cristalino. Uma fonte de Raios X oriunda de um tubo presente em um equipamento chamado de difratômetro emite um feixe de raios que incidem sobre a amostra. Os raios incidentes (1 e 2) colidem com os átomos (P e Q) que estão dispostos em posições fixas em seus planos cristalográficos (A – A' e B – B') separados por uma distância d_{hkl} conforme a Figura 19(a). Uma fração desses raios será refletida em todas as direções. Os feixes refletidos (1' e 2') podem interferir entre si de forma destrutiva ou construtiva. A difração acontece quando ocorre interferência construtiva entre esses feixes. Para isso eles devem obedecer a Lei de Bragg. O ângulo θ é o ângulo de incidência e λ o comprimento de onda da radiação do incidente. Quando a diferença de caminhos ópticos entre os feixes refletidos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, teremos o fenômeno da difração, onde a lei de Bragg é mostrada pela equação 48 (Callister, 2021):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (48)$$

Figura 20 – (a) Difração de raios X (b) Difratorômetro (c) Difratoograma



Fonte: Callister (2021, p. 72, 74).

A figura 20(b) apresenta o diagrama simplificado de um difratômetro com uma fonte de raio X em T, incidindo em uma amostra S. seu sinal de reflexão é coletado em um detector C. O é o eixo ao qual a amostra gira ao seu redor. A rotação da amostra em um ângulo θ é acompanhada da rotação 2θ pelo do contador, assegurando que os ângulos incidente e de reflexão sejam mantidos iguais um ao outro. A Figura 20(c) apresenta um difratograma de raios X obtido de uma amostra pulverizada de chumbo, com os picos de difração bem definidos e de alta intensidade. Os planos de difração estão localizados com os seus respectivos índices de Miller. Os índices de Miller são representados por números inteiros (h,k,l) representando uma forma padronizada de identificar os planos cristalinos paralelos em um cristal.

5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa que combinada com a Difração de Raios X são fundamentais para elucidação de estruturas químicas. Seu princípio baseia-se no fenômeno físico de espalhamento inelástico da luz, conhecido como efeito Raman descoberto em 1928 por C.V. Raman. Quando uma radiação incidente monocromática proveniente de uma fonte (laser) incide sobre uma amostra, a maior parte dos fótons sofrem espalhamento elástico, sem alteração em sua energia, processo esse conhecido por espalhamento de Rayleigh. Uma outra fração interage de forma inelástica com as vibrações moleculares ou de rede cristalina da

amostra. Durante a incidência, ocorre troca de energia entre o fóton e o modo vibracional, gerando espalhamento de fótons com frequência diferente da frequência incidente. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é conhecido com deslocamento Raman, o qual corresponde a uma vibração molecular específica, sendo proporcional a energia vibracional das ligações químicas presentes na amostra. Como cada ligação química e cada estrutura cristalina possuem frequências vibracionais quantizadas, isso pode ser utilizado na caracterização de substâncias. Cada tipo de ligação química e ambiente químico gera um conjunto de bandas que pode ser traduzida com uma “impressão digital” das características espectroscópicas de cada material ou amostra em análise. A frequência vibracional das ligações e das estruturas cristalinas dependem das massas de seus átomos envolvidos e da energia de ligação que pode ser entendida, usando o modelo de um oscilador harmônico. Cada composto apresenta um espectro único, com picos em posições específicas em cm^{-1} . O número de modos Raman ativos e suas simetrias dependem do grupo espacial e da estrutura cristalina do material. Alterações no espectro com aparecimento de ou desaparecimento de bandas, podem denotar mudança de estrutura ou de ambiente químico de determinados átomos. Também podem ser observadas mudanças na simetria ou transições de fases cristalinas.

6 METODOLOGIA

As eletrocerâmicas $La_2M_2O_7$ ($M = Zr^{4+} e Ti^{4+}$) e seus compósitos foram preparadas por reações em estado sólido. Os reagentes de partida foram pesados em proporções estequiométricas, misturados e previamente moídos em moinho planetário de marca Fristch, modelo Pulverisette 5, durante 4h com velocidade de rotação de 360rpm. Foram usados reatores de poliacetal (32mm de altura e 83mm de diâmetro interno) com esferas de zircônia (ZrO_2) de diâmetro de 2,5 mm. A proporção entre a massa das esferas e a massa do composto foi de 98g de esferas para 10g de composto sintetizado. O processo foi realizado em 8 etapas de 30 minutos com intervalos de 10 min. Após o processo de moagem, os reagentes foram submetidos à calcinação em 1150 °C (LTO - $La_2Ti_2O_7$) e 1200 °C (LZO - $La_2Zr_2O_7$) em forno resistivo durante 4 h com rampa de (10 °C/min). O pó produzido foi conformado mecanicamente utilizando uma prensa hidráulica para produzir cilindros e discos cerâmicos aplicando uma pressão uniaxial de 221.7 Mpa com tempo de prensagem de 5 min. A sinterização de ambas as fases ocorreu em 1450 °C durante 4h com rampa de temperatura de (5 °C/min). Os reagentes de partida foram La_2O_3 (99,99% - Vetec), ZrO_2 (99% - Aldrich) e TiO_2 (99,99% - Aldrich) e as fases foram produzidas de acordo com as equações 49 e 50:



A Tabela 2 apresenta as medidas dos discos cerâmicos com as frações mássicas de LZO na matriz de LTO.

Tabela 2 – Medidas estruturais dos discos cerâmicos pós sinterização

Medidas	LTO	LZO25%	LZO50%	LZO75%	LZO
Massa (g)	1,138	0,685	0,706	0,712	0,967
Diâmetro (mm)	11,38	11,42	11,36	11,36	11,14
Altura (mm)	2,25	1,56	1,67	1,73	1,71

Fonte: Próprio autor.

Para a produção de 10g de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ foram usadas respectivamente 5,693g e 6,709g de La_2O_3 , 4,306g de ZrO_2 e 3,290g de TiO_2 .

A caracterização das fases puras pós processo de calcinação foi realizada utilizando difração de raios X por pó (PXRD) com um difratômetro D8 Advance da Bruker, operando com um tubo de cobre ($K\alpha_1/\alpha_2 = 1,5406/1,5444 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA, em geometria de Bragg-Brentano, e equipado com o detector linear LynxEye. Os padrões de difração foram coletados na faixa de 2θ entre 10° e 90° , com um passo de $0,02^\circ$ em modo contínuo com tempo de contagem de 0,5 s por passo de contagem. As fases foram identificadas usando o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). As medidas foram refinadas pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967) por meio do software GSAS – EXPUG (Toby, 2001), onde os parâmetros de rede, fator de escala, fundo, parâmetro U, parâmetro X e fatores térmicos gerais foram refinados.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo LabRAM HR (Jobin – Yvon HORIBA) equipado com um detector CCD (dispositivo de carga acoplada) resfriado a nitrogênio líquido. A excitação foi realizada por um laser de hélio – neônio, operando com comprimento de onda de 633 nm. O feixe foi focalizado na superfície da amostra utilizando um microscópio Olympus com objetivas de 50X, gerando um foco de aproximadamente $4 \mu\text{m}$. Uma grade de difração de 1800 linhas/mm foi utilizada para dispersão do sinal, permitindo a aquisição do espectro com alta resolução.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio Zeiss, modelo EVO 15, operando em alto vácuo, com uma voltagem de 15 kV, corrente de sonda (Iprobe) de 30 pA utilizando elétrons secundários. Os dados de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foram coletados com um detector Bruker Xflash 410.

Para a caracterização elétrica em radiofrequência (RF) as amostras foram conformadas em formato de discos cerâmicos, posteriormente pintados nas suas duas faces com tinta condutiva à base de prata (Joint Metal – 2000) simulando capacitores cerâmicos. Para caracterização em micro-ondas (MW), as amostras foram conformadas em formato cilíndrico. As medidas de Espectroscopia de Impedância foram realizadas em um analisador de impedância Solartron SI 1260 (FRA) operando em modo de corrente alternada (AC). Analisando o comportamento dos espectros de Z'' , M'' e σ' variando a temperatura, foram realizadas medições elétricas obtendo – se os valores de E_a . Nas eletrocerâmicas, os processos de condução são ativados termicamente (Abreu *et al.*, 2024) o que pode ser identificado pelo deslocamento da frequência de pico (f_{max}) nas amostras analisadas A energia de ativação (E_a)

necessária para a condução dos portadores de cargas nesses tipos de materiais pode ser determinada por meio da equação geral de Arrhenius descritas nas equações (37) e (38).

O mecanismo de relaxação foi investigado nas temperaturas de 410 °C a 450 °C para todas as fases. A partir dos picos observados nos espectros de M'' normalizados é possível determinar o número mínimo de relaxação que ocorrem nas eletrocerâmicas (Rayssi *et al.*, 2018a). A coleta de dados ocorreu na faixa de frequência de 100 Hz – 10 MHz com uma tensão aplicada de 1.0V.

Um analisador de redes N50230A, fabricado pela Agilent Technologies foi usado para a caracterização de micro-ondas. Para determinar ϵ' e $\text{tg}\delta$ foi utilizado o método Hakki – Coleman utilizando o modo TE011 (Hakki; Coleman, 1960). A amostra foi posicionada entre duas placas metálicas de prata com duas sondas coaxiais conectadas ao analisador de rede.

Os valores de τ_f de cada amostra foram calculados usando a metodologia Silva – Fernandes – Sombra (SFS) (Silva; Fernandes; Sombra, 2012) com modo H11 δ na faixa de temperatura de 30 °C a 80 °C utilizando a equação (41) (Magalhães *et al.*, 2025).

O software eisanalyser (Magalhães *et al.*, 2025) foi usado para analisar as medidas a fim de ajustar os dados experimentais por meio de modelos de circuitos equivalentes.

As medições na região de micro-ondas (MW) destinada à caracterização dielétrica foram realizadas com as amostras configuradas como ressoadores dielétricos (DR) posicionados sobre um plano aterrado e excitados por meio de um cabo coaxial de 50 Ω , conectado ao plano através de um conector SMA. O ressoador apresenta raio a altura h e permissividade relativa ϵ' . A frequência de operação da antena (f_0) foi determinada segundo a equação (44). Para validar os resultados experimentais, foi realizada simulação numérica com o software HFSS (Ansoft) (Nisamol; Abdulla; Ansha, 2020).

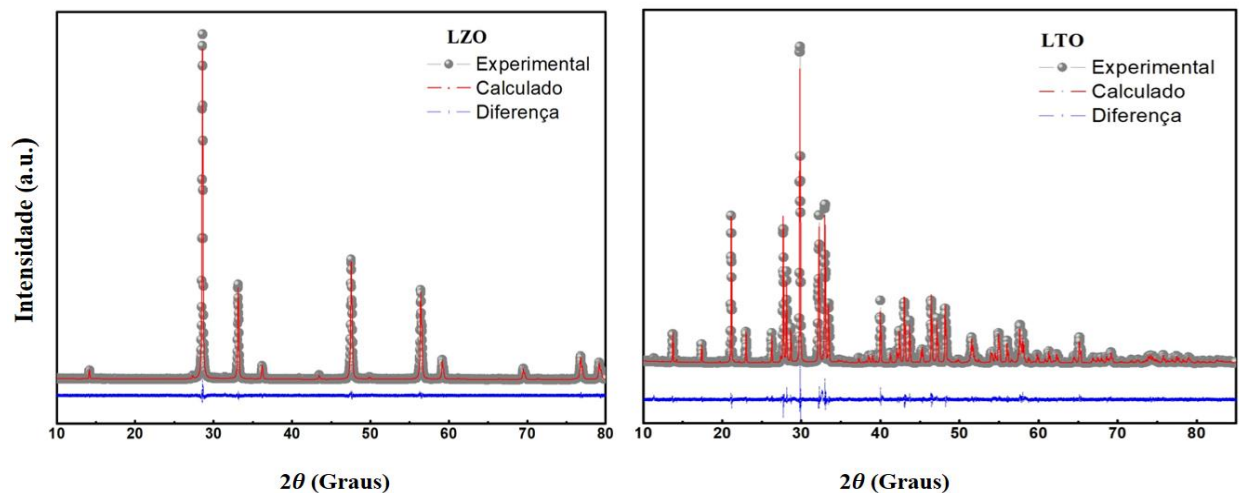
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Caracterização Estrutural

7.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X foi utilizada para investigar a formação das fases cristalinas de LZO e LTO puras, sintetizadas a partir de seus óxidos precursores (La_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) nas temperaturas de 1200 e 1150°C respectivamente. A Figura 21 apresenta os difratogramas do LZO e do LTO a partir do refinamento Rietveld (Rietveld, 1967) utilizando o software GSAS 1 (Toby, 2001).

Figura 21 – Difratogramas obtidos pelo refinamento de Rietveld para as fases LZO e LTO



Fonte: Próprio autor.

Pelo refinamento usando método de Rietveld a partir dos dados obtidos do banco cristalográfico, obtemos os difratogramas da Figura 21 de ambas as fases puras. Pode-se observar boa concordância com os registros cristalográficos. Os padrões observados e calculados estão em boas concordâncias. O valor do parâmetro Rwp, que mede o desvio quadrático ponderado entre o perfil observado e o calculado, encontra-se inferior a 20%, sendo os valores encontrados para o LZO e para o LTO, 8,6 e 11,37 respectivamente. O parâmetro χ^2 foi de 1,046 e 1,9. Os valores do R_{Bragg} para o LZO e LTO são respectivamente 5,33 e 8,22. Os valores dos parâmetros de rede das fases cristalinas mostram a presença de estruturas com células unitárias cúbica para o LZO e monoclinica para o LTO de acordo com os grupos espaciais $Fd-3m$ e $P121$ com base nos dados cristalográficos (Zhang *et al.*, 2024).

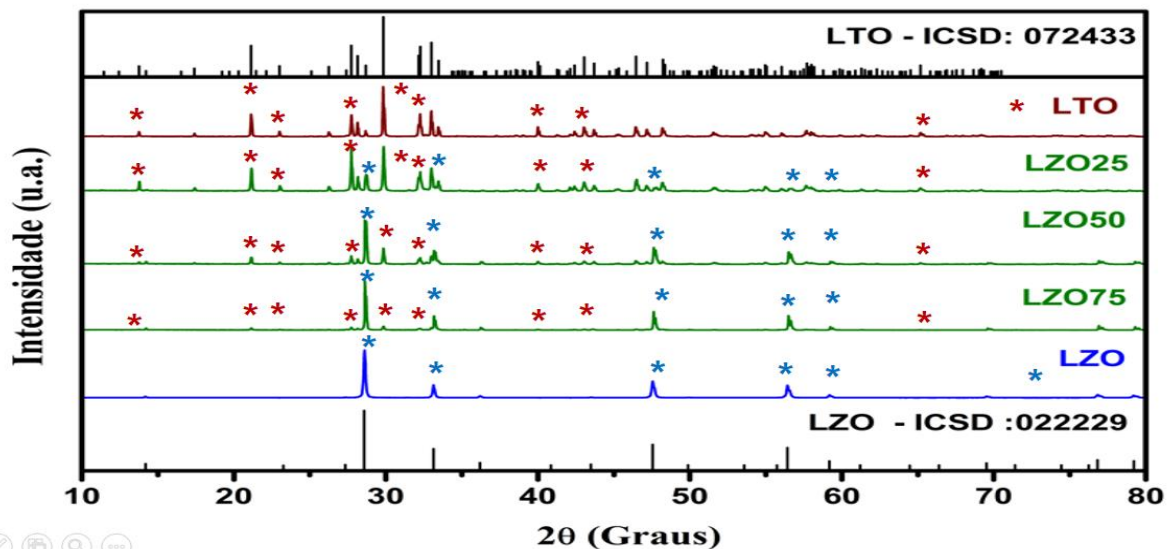
A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pelo refinamento das fases puras pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967) e a Figura 22, a caracterização dos picos das fases puras e seus compósitos usando o software HighScore Plus.

Tabela 3 – Parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld para as matrizes cerâmicas LZO e LTO

Parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld		
Parâmetros	LZO	LTO
a [Å]	10,81	7,81
b[Å]	10,81	5,54
c[Å]	10,81	13,00
α [°]	90	90
β [°]	90	98,64
γ [°]	90	90
χ^2	1,046	1,954
Rwp (%)	8,06	11,37
Rp(%)	5,6	8,2
Densidade g/cm ³	6,11	5,78
Grupo Espacial	Fd – 3m	P121
Volume [Å ³]	1263,21	562,47

Fonte: Próprio autor.

Figura 22 – Identificação de picos das fases LZO, LTO e compósitos, usando banco de dados cristalográficos ICSD



Fonte: Próprio autor.

A Figura 22 apresenta a identificação dos picos nos difratogramas obtidos a partir do banco de dados e difração de Raios X. De acordo com a identificação dos picos, fica evidenciada a formação das fases puras de LZO e LTO. Picos do LZO e LTO são identificados por figuras e colorações diferenciadas nas fases puras e nas frações mássicas de 25,50 e 75%.

A presença de picos do LZO e LTO nas frações mássicas de 25,50 e 75% evidenciando a presença de um composto. O resultado corrobora com o observado pelo MEV com sobreposição do EDS na proporção de 50% de LZO tomada com parâmetro de observação da heterogeneidade da amostra.

7.1.2 Espectroscopia Raman

As fases puras de LTO e LZO foram investigadas pela Espectroscopia Raman que é uma técnica vibracional muito sensível a modos normais de vibrações químicas que nos fornece informações de estruturas cristalinas. O presente trabalho não discutirá a identificação dos modos vibracionais atribuídos a cada banda nos Espectros Raman das fases puras. Apenas a identificação das bandas características de cada fase.

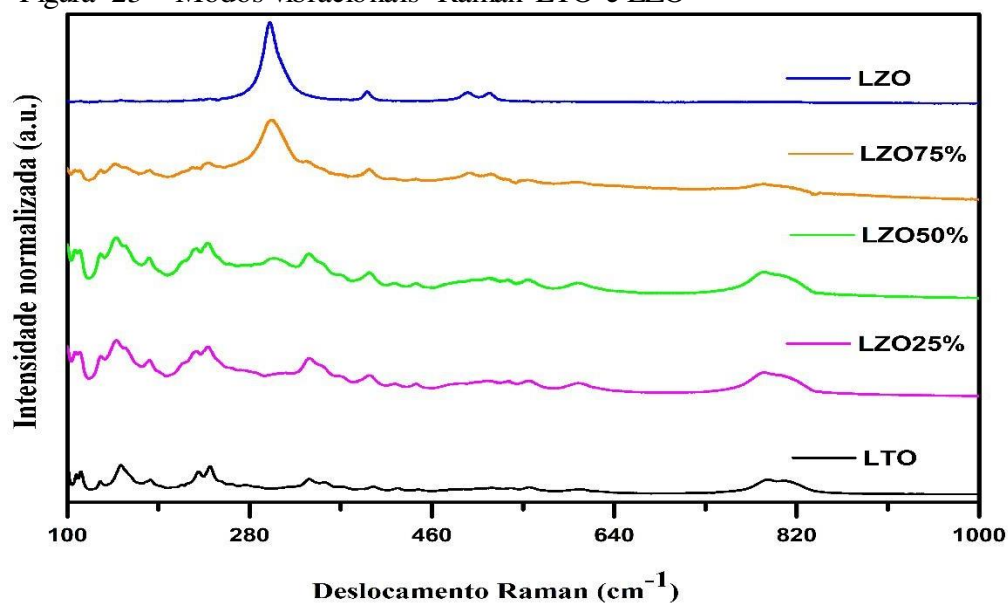
A fase LZO de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ apresenta 4 picos bem característicos, com uma banda de alta intensidade em 300 cm^{-1} . Nos trabalhos de S. Zhang, J.Xu e C.Lu, as quatro bandas foram identificadas com deslocamento Raman de intensidades $300, 396, 496, 516 - 520\text{ cm}^{-1}$, respectivamente (Zhang *et al.*, 2024). As mesmas bandas com as mesmas intensidades foram verificadas nos trabalhos de Y. Wang e Y. Yu (Wang *et al.*, 2024), J.Niu e X. Wu (Niu *et al.*, 2019). Valores de $299, 394, 492$ e 516 cm^{-1} estão descritos no trabalho de Kong, em uma nova rota sintética para o preparo do pirocloro LZO, sendo os valores atribuídos respectivamente as vibrações de flexão $O - Zr - O$ (299 cm^{-1}), vibrações de flexão dos octaedros ZrO_6 (492 cm^{-1}) e uma combinação de flexão e estiramento das ligações $La - O$ e $Zr - O$ (394 e 516 cm^{-1}) (Kong *et al.*, 2013).

O LTO, com estrutura cristalina do tipo monoclinica, teve seus picos identificados em trabalhos mais antigos como o de Balachandra e Eror (Balachandran; Eror, 1989). Os deslocamentos Raman em baixa frequência, na faixa de $110 - 460\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos modos de vibração $La - O$, enquanto entre $500 - 600\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações do octaedro TiO_6 , e dois picos entre $785 - 810\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos modos de vibração de estiramento das ligações $Ti - O$ (Zhang *et al.*, 2024; Asadov *et al.*, 2023).

A Figura 23 apresenta os Espectros Raman das fases puras de LZO e LTO. No espectro Raman do LZO, observa-se a presença de seus 4 picos característicos, sendo o de mais alta intensidade em 300 cm^{-1} . Essa banda é típica do LZO. A presença de três bandas, uma em 396 , duas adjacentes em 496 e 517 cm^{-1} evidenciam a formação da fase $La_2Zr_2O_7$. A ausência de outras bandas em $200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ denotam a ausência de fases intermediárias relativas aos reagentes de partida.

Para o LTO tem descrito na Figura 23, as bandas em 230 e 241 cm^{-1} , 339 e duas bandas adjacentes em 792 e 810 cm^{-1} , de maiores intensidades, são típicas do LTO. As duas bandas de maiores intensidades em 556 e 606 cm^{-1} estão associadas a presença de vibrações no octaedro TiO_6 . O Espectro Raman evidencia a formação da fase $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. A ausência de bandas adicionais evidencia a formação da estrutura sem a presença de fases secundárias ou reagentes de partida.

Figura 23 – Modos vibracionais Raman LTO e LZO

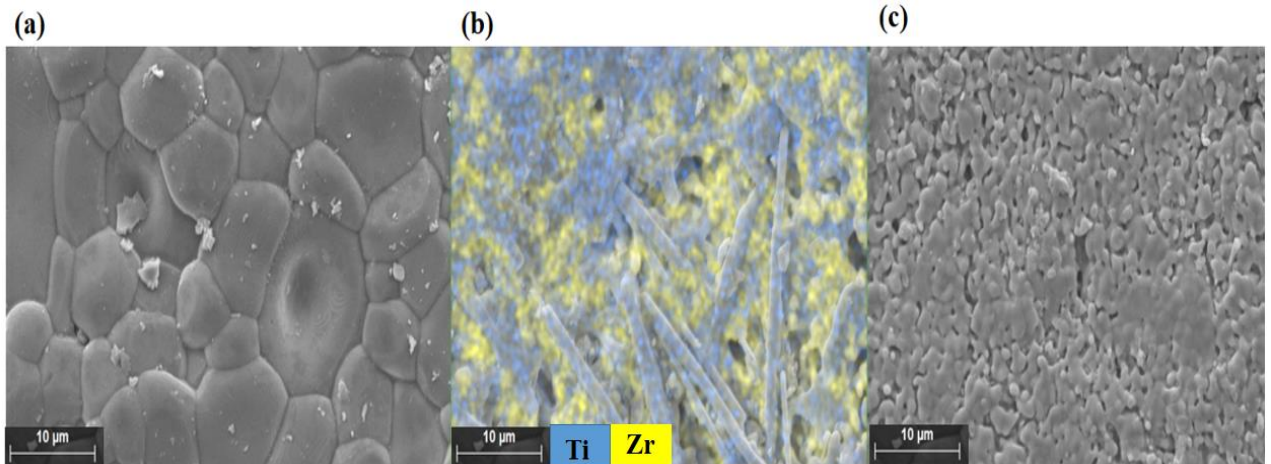


Fonte: Próprio autor.

7.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 24 (a), (b) e (c) apresentam as imagens das micrografias das amostras do LTO, compósito de LZO50% em massa e LZO respectivamente, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS acoplado. As imagens micrográficas estão na ordem de $10\ \mu\text{m}$.

Figura 24 – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raio X acoplada



Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 24(a) que a amostra de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ apresenta grãos e contornos de grãos bem definidos, de tamanhos diferenciados com baixo teor de porosidade. Em 24(c), as imagens revelam grãos menores do $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ quando comparados ao tamanho dos grãos do LTO. Os contornos de grãos são menos evidentes com uma porosidade mais elevada apresentando mais espaços intergranulares. As imagens evidenciam diferenças morfológicas de grãos e contornos de grãos típicas de materiais policristalinos, bem como diferentes porosidades entre as fases puras. A microestrutura policristalina pode controlar as propriedades dielétricas de um material bem como sua impedância (Hona; Dhaliwal; Thapa, 2022). Em altas temperaturas a condução é dominada pelos grãos quando as barreiras são superadas pela energia térmica, enquanto os contornos de grão e os espaços intergranulares atuam como barreiras dielétricas internas de forma resistiva ou capacitiva governando o transporte em baixas temperaturas (Hona; Dhaliwal; Thapa, 2022). A imagem 24(b) apresenta destruição dos íons, Ti^{+4} e Zr^{+4} , na composição de 50% em massa de LZO na matriz de LTO. A dispersão de íons na amostra demonstra a heterogeneidade da mistura cerâmica evidenciando a presença de um compósito. Isso é reforçado pelas morfologias diferentes dos grãos e pelo espectro do EDS. A amostra de 50% foi tomada como base para evidenciar a estrutura interna cristalina de um compósito.

7.2 Caracterizações dielétricas

7.2.1 Análise de micro-ondas

A caracterização dielétrica é um conjunto de métodos e análise usados para investigar as propriedades dielétricas de um determinado material, quando submetido a um campo elétrico aplicado. Ela é essencial para entender o comportamento de materiais isolantes com cerâmicas e compósitos mediante a aplicação de um campo elétrico. Os parâmetros ϵ_r , $\tan\delta$ e Q , foram investigados através dos métodos Hakki – Coleman utilizando o modo TE_{011} enquanto os valores de τ_f foram investigados pelo método Silva – Fernandes – Sombra (SFS) utilizando o modo $H_{11\delta}$. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Tabela de micro - ondas obtida pelo método Hakki – Coleman

Tabela de Micro-ondas					
Parâmetros	LTO	LZO 25%	LZO 50%	LZO 75%	LZO
H (mm)	6,70	6,72	7,16	7,36	8,60
D (mm)	11,24	11,54	11,56	11,39	10,65
f_0 (GHz)	5,17	5,83	6,58	6,70	7,29
Temperatura sinterização (°C)	1450	1450	1450	1450	1450
ϵ_r	42,62	32,54	23,79	22,59	17,85
$\tan\delta$	$3,5 \times 10^{-3}$	$7,32 \times 10^{-3}$	$6,40 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-2}$
$Q \times f$ (GHz)	1448,95	786,63	1018,89	484,54	236,23
τ_f (ppm.°C ⁻¹)	16,11	-14,19	-25,04	-33,03	-30,34

Fonte: Próprio autor.

A frequência de ressonância foi investigada. Os valores de f_0 para as fases puras de LTO e LZO são respectivamente 5,17 e 7,29 GHz. A adição de LZO à matriz LTO provoca o aumento da frequência de ressonância. De acordo com a equação (12), isso pode ser justificado em função da diminuição dos valores de ϵ_r , provocando a diminuição do comprimento de onda dentro do dielétrico levando ao aumento da frequência de ressonância. As fases puras de LTO e LZO apresentam ϵ_r com valores de 42,62 e 17,85. Os resultados demonstram uma diminuição dos valores de ϵ_r nos compósitos com o aumento da fração mássica de LZO. Com base nas

micrografias apresentadas pelo MEV, LTO apresenta grão maiores com contornos bem definidos e porosidade pouco visível, enquanto LZO apresentam grão menores com uma porosidade mais acentuada. A combinação desses fatores afeta os valores de ϵ_r . Materiais com grãos maiores e baixa porosidade apresentam maiores valores de ϵ_r e Q, enquanto materiais que apresentam grãos menores e porosidade mais acentuada apresentam menores valores de ϵ_r e Q (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017). A diminuição de ϵ_r nos compósitos pode ser justificada pela adição de uma fase com menor tamanho de grãos e maior porosidade. A amostra com composição mássica de 25% de LZO apresenta valor de ϵ_r de 32,54, enquanto as com composições de 50 e 75% apresentam valores de 23,79 e 22,59. Um decréscimo de 44,2 e 47% em relação a fase pura de LTO.

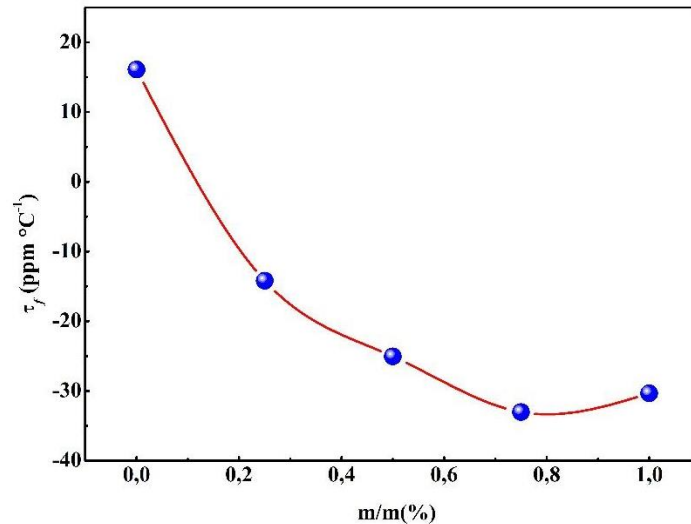
Variações na permissividade relativa implicam segundo a equação (13) em perdas dielétricas e nos valores de $\tan\delta$. A diminuição dos valores de ϵ_r provoca o aumento dos valores de $\tan\delta$. Os dados experimentais confirmam este comportamento. LTO e LZO apresentam valores de $3,5 \times 10^{-3}$ e $3,14 \times 10^{-2}$. Entre os compósitos a amostra com percentual de 75% de LZO apresentou o maior aumento percentual (294%) do valor de $\tan\delta$ quando comparado com o valor da matriz LTO. As fases de 25 e 50% apresentaram aumento de 109 e 83%. Os efeitos da porosidade do material também acentua as perdas dielétricas (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017). As perdas da fase pura de LZO comparada com a fase pura de LTO apresentam um aumento significativo de 797%.

O fator de qualidade (Q) também é outro parâmetro que foi investigado. Ele nos informa a relação entre a energia armazenada e energia dissipada por ciclo. Quando maior o seu valor, menor é a dissipação de energia e melhor é o desempenho do material como ressoador. Segundo a equação (42) ele apresenta uma relação de proporcionalidade inversa com $\tan\delta$. O aumento dos valores de $\tan\delta$ implicam na diminuição dos valores de Q. O produto $Q \times f$ fornece a qualidade intrínseca de cada material em desempenho absoluto. De acordo com os dados experimentais da tabela 5, a fase LTO apresenta o maior valor de $Q \times f$. O compósito com fração mássica de 50% de LZO apresenta o maior valor de $Q \times f$, seguido da fração de 25%. Com o aumento significativo das perdas no compósito de fração mássica de 25% de LZO, o fator de qualidade e o produto $Q \times f$ apresentam menor valor.

O comportamento do Coeficiente de Temperatura na Frequência de Ressonância (τ_f) também foi investigado. Ele é importante para avaliar a influência da temperatura na frequência de ressonância do ressoador. É um parâmetro de estabilidade térmica e nos mostra

como a frequência de ressonância pode variar com a variação da temperatura. O comportamento deste parâmetro é mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Coeficiente de Temperatura Na Frequência de Ressonância



Fonte: Próprio autor.

A fase LTO apresenta valor de $\tau_f > 0$ e igual a $16,11 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$. Valores positivos de τ_f tem sua frequência aumentada com o aumento da temperatura. A fase LZO apresentou valor de $\tau_f < 0$ e igual a $-30,34 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$, tendo sua frequência diminuída com o aumento da temperatura. Valores próximos de zero de τ_f implicam em melhor condição de estabilidade térmica para um ressoador dielétrico. Fases com τ_f de sinais opostos podem ser combinadas com o objetivo de encontrar uma composição que apresente $\tau_f \approx 0 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$. Os valores de τ_f desta combinação foram investigados nas proporções de 25, 50 e 75% em massa de LZO. Os dados experimentais apresentaram valores de $-14,19$, $-25,04$ e $-33,03 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$ respectivamente. A composição de 25% em massa obteve o valor de τ_f mais próximo de zero. Os dados obtidos sugerem que a composição do composto pode ser ajustada para obter valores ainda menores de τ_f .

7.2.2 Espectroscopia de Impedância em RF

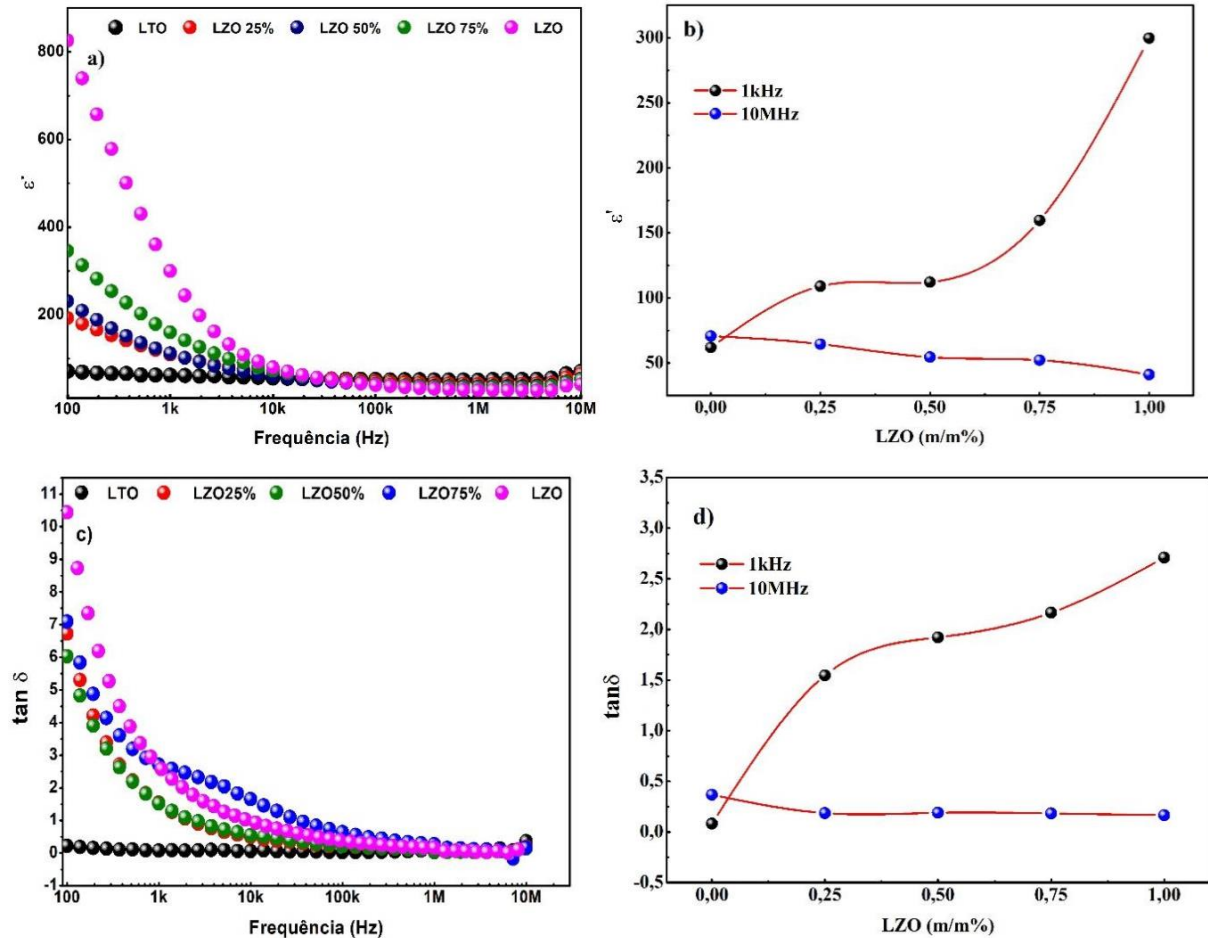
A Espectroscopia De Impedância é uma técnica poderosa e não destrutiva utilizada para investigar fenômenos elétricos que ocorrem em materiais sólidos, líquidos ou interfaces. Sua aplicação em cerâmicas se mostra útil para a caracterização de propriedades dielétricas,

condutividade elétrica, mecanismo de transportes iônicos em diferentes frequências e temperaturas (Yuan *et al.*, 2010).

ϵ' é a componente real da permissividade complexa relacionada com o armazenamento de energia no dielétrico diretamente associada aos mecanismos de polarização quando este, o dielétrico, é submetido a um campo elétrico produzido por uma corrente elétrica alternada. Em baixa frequência, o campo elétrico é lento permitindo o acúmulo de cargas nas regiões interfaciais, contornos de grão ou nas regiões defeituosas, pois apresentam uma maior resistência, criando dipolos interfaciais, aumentando assim sua capacidade capacitiva. Isso provoca aumento de ϵ' e $\tan\delta$ acompanhados por um tempo de relaxação τ , demonstrado através da equação (18). As respostas de ϵ' em baixas frequências estão relacionadas com acúmulos de cargas elétricas nos contornos de grãos que atuam como se fossem capacitores que carregam e descarregam mediante alternância do campo elétrico. Em altas frequências, o período (T) do campo fica muito curto. A direção do campo se inverte rapidamente e as cargas não conseguem chegar e se acumularem nas interfaces, ou contornos de grão, diminuindo a sua capacidade capacitiva. Isso provoca uma queda de ϵ' . A contribuição interfacial praticamente desaparece, e os efeitos da polarização estarão diretamente relacionados as respostas intrínsecas dos grãos que tendem a permanecer constante em alta frequência de acordo com a equação (18) para um modelo Debye. Em materiais policristalinos e heterogêneos o comportamento dielétrico é frequentemente não Debye, pois existem diferentes tipos de relaxação (τ) em função de diferentes tipos de regiões como grãos, contornos de grão, interfaces e poros (Kao, 2004).

ϵ' e $\tan\delta$ foram investigadas na temperatura ambiente (27°C) em função das variações da frequência e composição. As Figuras 26 mostram os espectros das variações da permissividade real e tangente de perda com a variação da frequência e da composição.

Figura 26 – Permissividade Real e Tangente de Perda variando com a composição e com a Frequência em 27°C



Fonte: Próprio autor.

A Figura 26(a) mostra o comportamento de ϵ' em função da variação de f . em 100 Hz, LTO apresenta $\epsilon' = 71,13$. Para os compósitos de composição mássica 25, 50 e 75%, os valores de ϵ' em 100 Hz são respectivamente 193,1, 231,24, 345,83 e LZO 825,89. A adição de LZO à matriz LTO provoca a elevação da permissividade real em baixas frequências. A Figura 26 (b) mostra o efeito da variação da composição mássica de LZO à matriz LTO na frequência de 1kHz. LTO, os compósitos de 25, 50 e 75% em massa de LZO e a fase pura LZO apresentam respectivamente os valores de ϵ' iguais a 62,07, 109,06, 159,71 e 299,76. Em frequência de 10 MHz, os valores de ϵ' são respectivamente 70,81, 64,59, 54,56, 52,18 e 41,11. Os dados mostram que em baixa frequência os efeitos da composição mássica de LZO são mais acentuados.

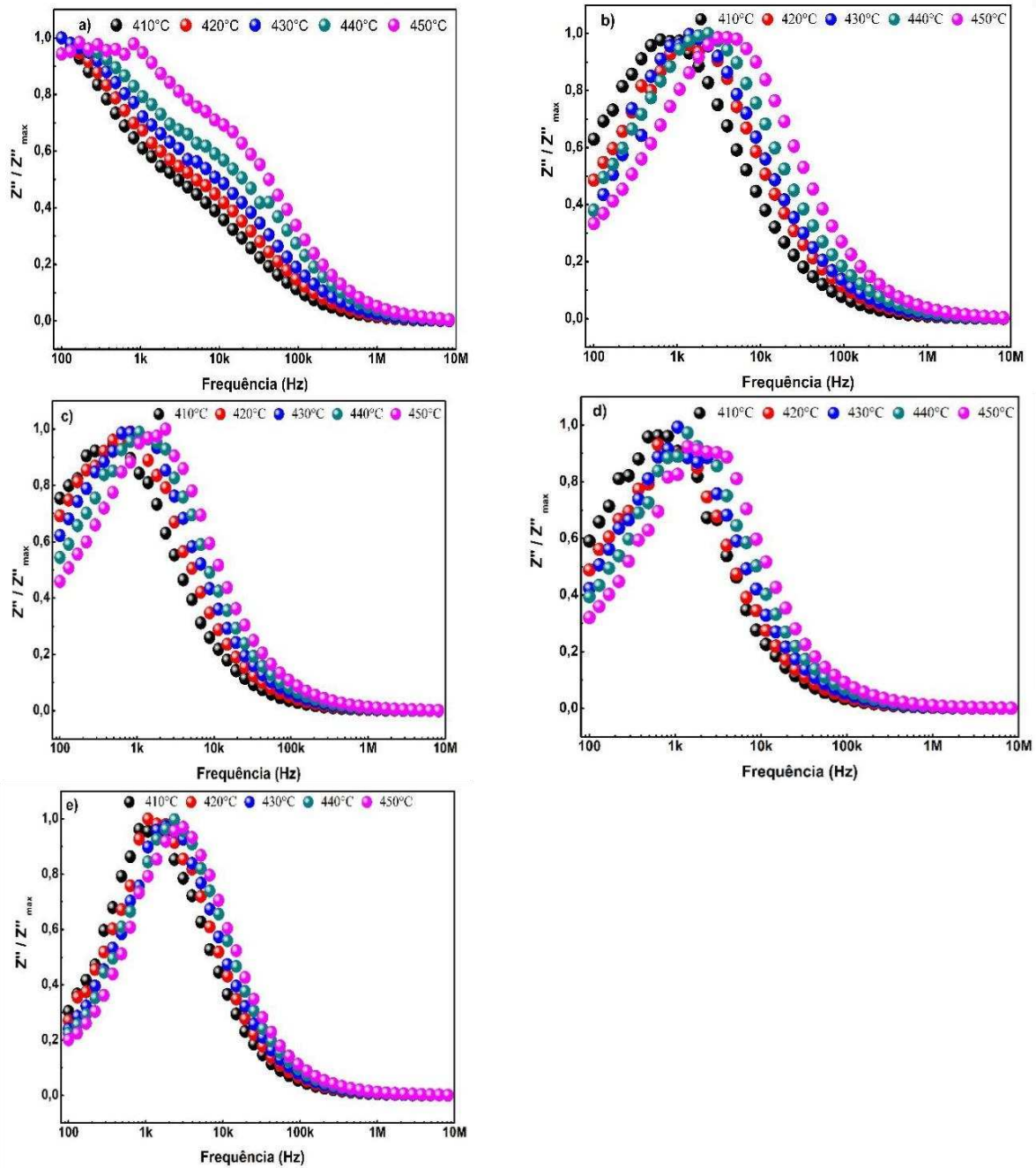
A tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$), está relacionado ao processo de relaxação dielétrica e é dado pela razão entre a parte imaginária (ϵ'') e a parte real (ϵ'), ou seja, $\tan(\delta) = \epsilon'' / \epsilon'$, onde a perda dielétrica representa a perda de energia que ocorre quando a polarização se

atrasa em relação ao campo elétrico aplicado, causada pelos contornos de grão (Rayssi *et al.*, 2018). As Figuras 26(c) e 26(d) mostram os resultados da variação da $\tan\delta$. Em 100 Hz, os valores de $\tan\delta$ para LTO, compósitos de 25,50 e 75% e LZO foram respectivamente 0,22, 6,72, 6,03, 7,09, 10,43. Na frequência de 1kHz, ocorre o aumento dos valores de $\tan\delta$ com o aumento da fração mássica de LZO. Em frequência de 10 MHz, o efeito da composição mássica de LZO é mais atenuado que na frequência de 1kHz.

A Figura 27 apresenta os espectros de Impedância Imaginária normalizadas em função da variação da frequência e da temperatura. As Figuras 27(a) e 27(e) correspondem aos espectros das fases puras de LTO e LZO. As Figuras 27(b-d) correspondem as fases dos compósitos em 25,50 e 75% em massa de LZO respectivamente. O espectro pode ser usado para evidenciar processo de relaxação dielétrica resistivo termoativado. A presença de pico no espectro implica em processo de relaxação dielétrica na frequência máxima (f_{\max}) em regiões específicas do material como grão, contorno de grão e interface. O deslocamento do pico para frequências mais elevadas evidencia um processo termicamente ativado (Nogueira *et al.*, 2025).

A Figura 27(a) apresenta o espectro do LTO com a impedância imaginária normalizada. Na faixa de frequência analisada, não é observado a definição nítida de pico nas temperaturas de 410 – 450°C. O pico fica evidenciado no espectro do módulo ($M'' \times f$). O comportamento observado não indica a ausência de processo de relaxação, ocorrendo fora da faixa de frequência experimental. As Figuras b-e apresentam picos característicos de f_{\max} com deslocamentos para maiores frequências à medida que ocorre o aumento da temperatura, evidenciando processo de relaxação termicamente ativado nessas temperaturas. O tempo de relaxação dielétrica pode ser dado por $\tau=RC$ (Barsoukov; Macdonald, 2005). Aplicando a equação 20, obtemos $f_{\max} = 1/ (2\pi RC)$. Em sólidos heterogêneos com cerâmicas os picos de relaxação Z'' devem ocorrer em frequências mais baixas devido ao aumento da resistência (R) dos contornos de grãos (Kao, 2004). Os tempos de relaxação devem ser maiores e picos com bases mais alargadas. Os efeitos podem ser observados nos espectros de fração de 25% de LZO, acentuando – se nos espectros de 50 e 75% com deslocamentos de picos máximos para frequências mais baixas. Na fase pura de LZO, picos grandes, base alargada e relaxação em frequências mais baixas, evidenciam o domínio dos efeitos da porosidade, menor densificação e possível polarização interfacial.

Figura 27 – Espectros de impedância imaginária com frequência e temperatura de 410°C a 450°C



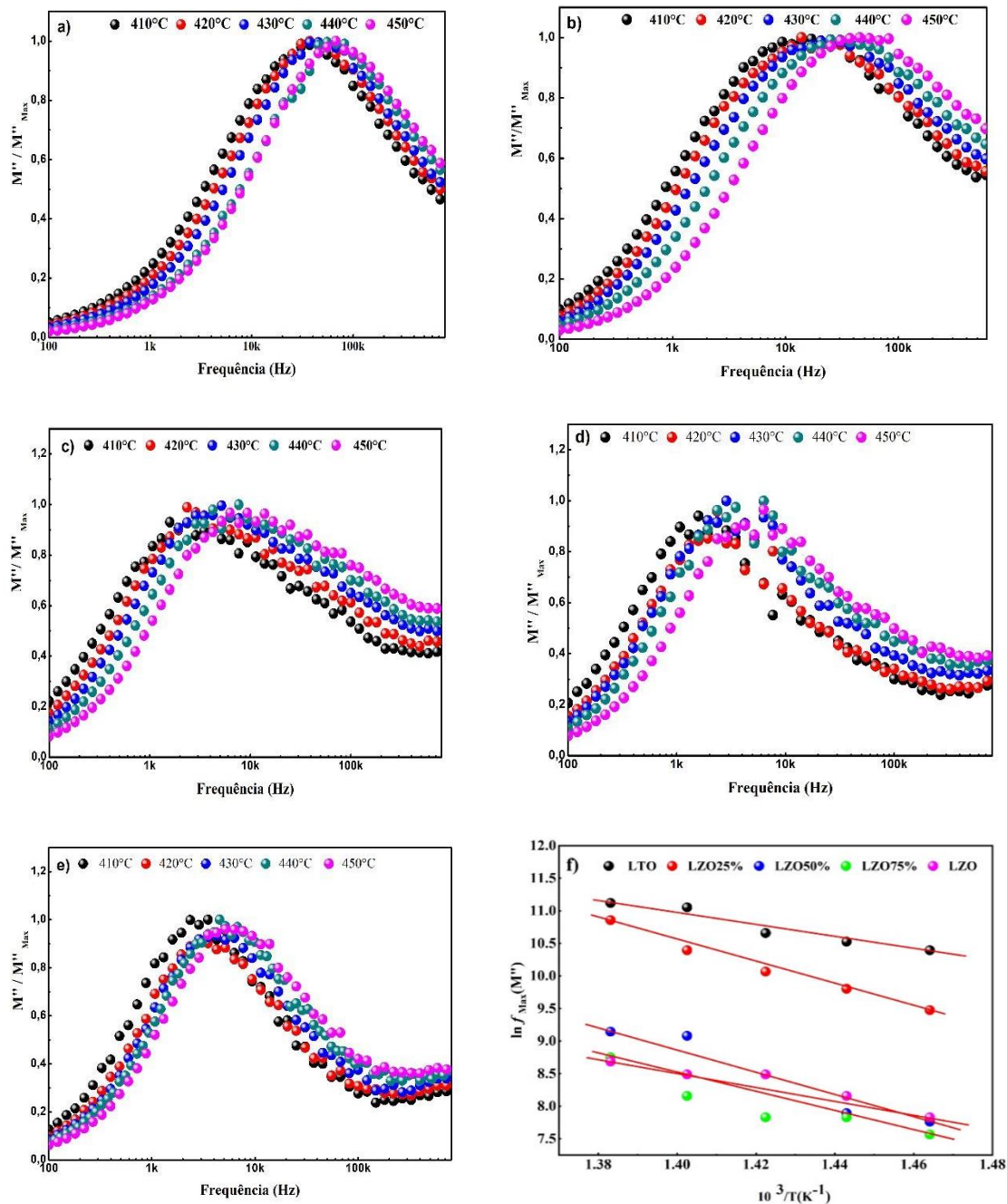
Fonte: Próprio autor.

A Figura 27 apresenta os módulos imaginários normalizados. O formalismo do módulo elétrico é descrito pela equação 34 e o módulo imaginário pela equação 36. O estudo de M'' descreve como o campo elétrico interno ao material sofre relaxação, sendo importante para enfatizar relaxação intrínseca do material em estudo, como grão ou bulk. O módulo imaginário permite observar a relaxação dielétrica do material eliminando a influência dos efeitos interfaciais, como eletrodos, contornos de grãos e porosidades (Barsoukov; Macdonald, 2005). O espectro $M'' \times f$ permite identificar a frequência máxima do volume (Bulk) em que

ocorre o processo de relaxação e pode ser usado para calcular sua energia de ativação (E_a). A energia de ativação (E_a) foi calculada a partir da equação de Arrhenius descritas pelas equações 36 e 37. Em materiais policristalinos Z'' descreve as respostas associadas aos contornos de grão, enquanto M'' descreve as respostas associadas ao grão (Kao, 2004). A relaxação dielétrica associada aos contornos de grão acontecem em frequências mais baixas no espectro de impedância Z'' , enquanto a relaxação correspondente ao bulk no espectro M'' ocorre em frequências mais altas (Sebastian; Uvic; Jantunen, 2017).

A Figura 28(a) e 28(e) correspondem aos espectros das fases puras LTO e LZO. As Figuras 28(b-d) correspondem aos espectros dos compósitos com frações mássicas de 25,50 e 75% de LZO. A Figura 28(f) e a tabela 6, os gráficos e os valores das energias de ativação. Os picos de $f_{máx}$ deslocam – se para maiores frequências com variação da temperatura 410-450°C, evidenciando um processo de relaxação dielétrica termicamente ativado. Na fase pura de LTO, os picos de $f_{máx}$ localizam – se em regiões de maiores frequências, apresentando menores tempos de relaxação. Na figura 26(b), correspondente ao compósito de fração de 25% em massa de LZO, os picos de relaxação ainda permanecem em frequências mais elevadas. O incremento de LZO nos compósitos de 50 e 75% em massa de LZO, promove o aumento da heterogeneidade microestrutural, aumentando da porosidade e barreiras interfaciais, promovendo um aumento da resistência (R). Em materiais policristalinos, o alargamento e deslocamento dos picos de M'' para frequências mais baixas são indicadores do aumento da contribuição dos contornos de grãos e de um comportamento não – Debyeano (Barsoukov; Macdonald, 2005). Os efeitos da adição de LZO são observados nos valores de E_a na Tabela 5. LTO tem a menor energia de ativação com valor de 0,84 eV. A adição de LZO à matriz LTO promove o aumento de E_a com valores de 1,43, 1,68 e 1,14 eV para as frações mássicas de 25, 50 e 75%. A fase pura de LZO apresenta E_a com valor de 0,87 eV.

Figura 28 – Módulo Imaginário e Energia De Ativação Na Frequência Máxima Nas Temperaturas De 410°C A 450°C



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 – Energia de Ativação ($M''/M''_{Max} \times f$)

Energia De Ativação (eV)					
Fase	LTO	LZO25%	LZO50%	LZO75%	LZO
E_a	0,84	1,43	1,68	1,14	0,87

Fonte: Próprio autor.

A Condutividade CA ou do inglês AC (Alternating Current Conductivity) (σ_{AC}), expressa a resposta elétrica de um dielétrico sob um campo alternado, diretamente relacionada à parte imaginária da permissividade complexa $\varepsilon''(\omega)$ conforme a equação 51 (Kao, 2004):

$$\sigma_{AC}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \quad (51)$$

ω é a frequência angular descrita na equação 15. A condutividade (σ_{AC}) está diretamente ligada à relaxação dielétrica e ao movimento de carga no material, fornecendo informações diretas sobre os mecanismos de transporte de carga em materiais dielétricos policristalinos.

De acordo com a lei de Jonscher que trata da dispersão AC, em cerâmicas e compósitos, a condutividade apresenta duas regiões distintas quando plotada em função da frequência descrita pela equação 48 (Kao, 2004):

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (52)$$

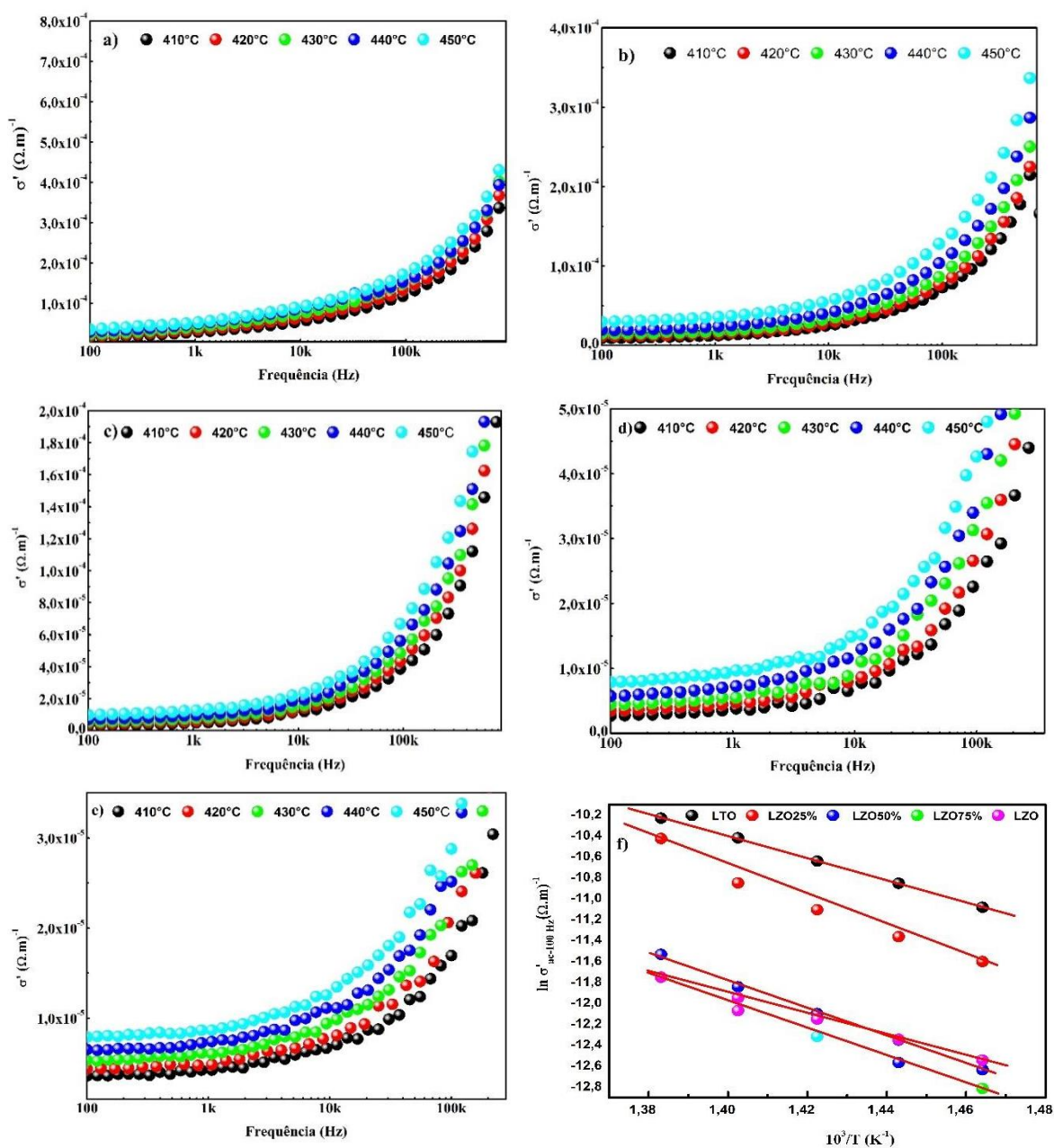
(σ_{DC}) é a condutividade relacionada a corrente contínua, A é uma constante que depende do tipo de material e s ($0 < s < 1$) é um expoente relacionado ao tipo de condução (salto ou *hopping*). Em baixas frequências, onde os portadores de cargas conseguem acompanhar a oscilação do campo elétrico, a condutividade é dominada por processos de condução lenta, como o movimento através dos grãos e regiões de barreiras intragranulares (Kao, 2004). Um platô é formado ($\sigma_{AC} \approx \sigma_{DC}$), pois o campo alternado é mais lento e as cargas conseguem se acumular nas interfaces podendo recombinarem a cada ciclo. Em altas frequências, as cargas não conseguem mais acompanhar o campo alternado, diminuindo o acúmulo de cargas nas interfaces e a corrente passa a ser dominada por saltos (*hopping*) dos portadores de cargas dentro dos grãos, causando o aumento da condutividade (σ_{AC}) com a frequência, onde o termo $A\omega^s$ reflete o processo dispersivo da condução alternada (Kao, 2004). Em baixas frequências, a condutividade AC reflete o transporte nos contornos de grão pelo acúmulo de cargas gerado pela polarização interfacial, enquanto em altas frequências a resposta da condutividade está diretamente associada ao movimento intragranular dos portadores de cargas. O aumento da temperatura promove maior energia térmica para movimentação dos transportadores de carga, aumentando a condutividade mesmo em baixas frequência e favorecendo o *hopping* (salto) dos transportadores de cargas (Sahoo *et al.*, 2024) (Bendahhou *et al.*, 2020).

A energia de ativação do processo pode ser calculada a partir da equação de Arrhenius, descritas nas equações 36 e 37, modificada para equação 53 (Bendahhou *et al.*, 2020):

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right) \quad (53)$$

A condutividade σ_{AC} foi investigada e a Figura 29 mostra os espectros da condutividade com a frequência nas temperaturas de 410 – 450°C.

Figura 29 – Condutividade Real e Energia De Ativação Na Frequência De 100 Hz Nas Temperaturas De 410°C A 450°C



Fonte: Próprio autor.

A figura 29(a) apresenta o espectro da condutividade do LTO, as Figuras 29 (b-d), os espectros das frações mássicas de 25,50 e 74% e a Figura 29(e) o espectro da fase pura de LZO nas temperaturas de 410 – 450°C. As energias de ativação foram calculadas nas frequências de 100 Hz. A Tabela 6 mostra a condutividade em 100 Hz e a Tabela 7 os valores das energias de ativação.

Tabela 6 – Condutividade Real (σ') em 100 Hz

Condutividade Real (σ') ($\Omega.m$)⁻¹ em 100 Hz					
Fase	LTO	LZO25%	LZO50%	LZO75%	LZO
410°C	1,54x10 ⁻⁵	9,17x10 ⁻⁶	3,26x10 ⁻⁶	2,72x10 ⁻⁶	3,57x10 ⁻⁶
420°C	1,93x10 ⁻⁵	1,16x10 ⁻⁵	4,33x10 ⁻⁶	3,49x10 ⁻⁶	4,36x10 ⁻⁶
430°C	2,39x10 ⁻⁵	1,50x10 ⁻⁵	5,58x10 ⁻⁶	4,48x10 ⁻⁶	5,29x10 ⁻⁶
440°C	2,99x10 ⁻⁵	1,94x10 ⁻⁵	7,20x10 ⁻⁶	5,73x10 ⁻⁶	6,49x10 ⁻⁶
450°C	3,60 x10 ⁻⁵	2,97x10 ⁻⁵	9,82x10 ⁻⁶	7,88x10 ⁻⁶	7,90x10 ⁻⁶

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 – Energia de Ativação obtida pela Condutividade

Energia De Ativação (eV)					
Fase	LTO	LZO25%	LZO50%	LZO75%	LZO
E_a	0,91	1,22	1,15	1,11	0,84

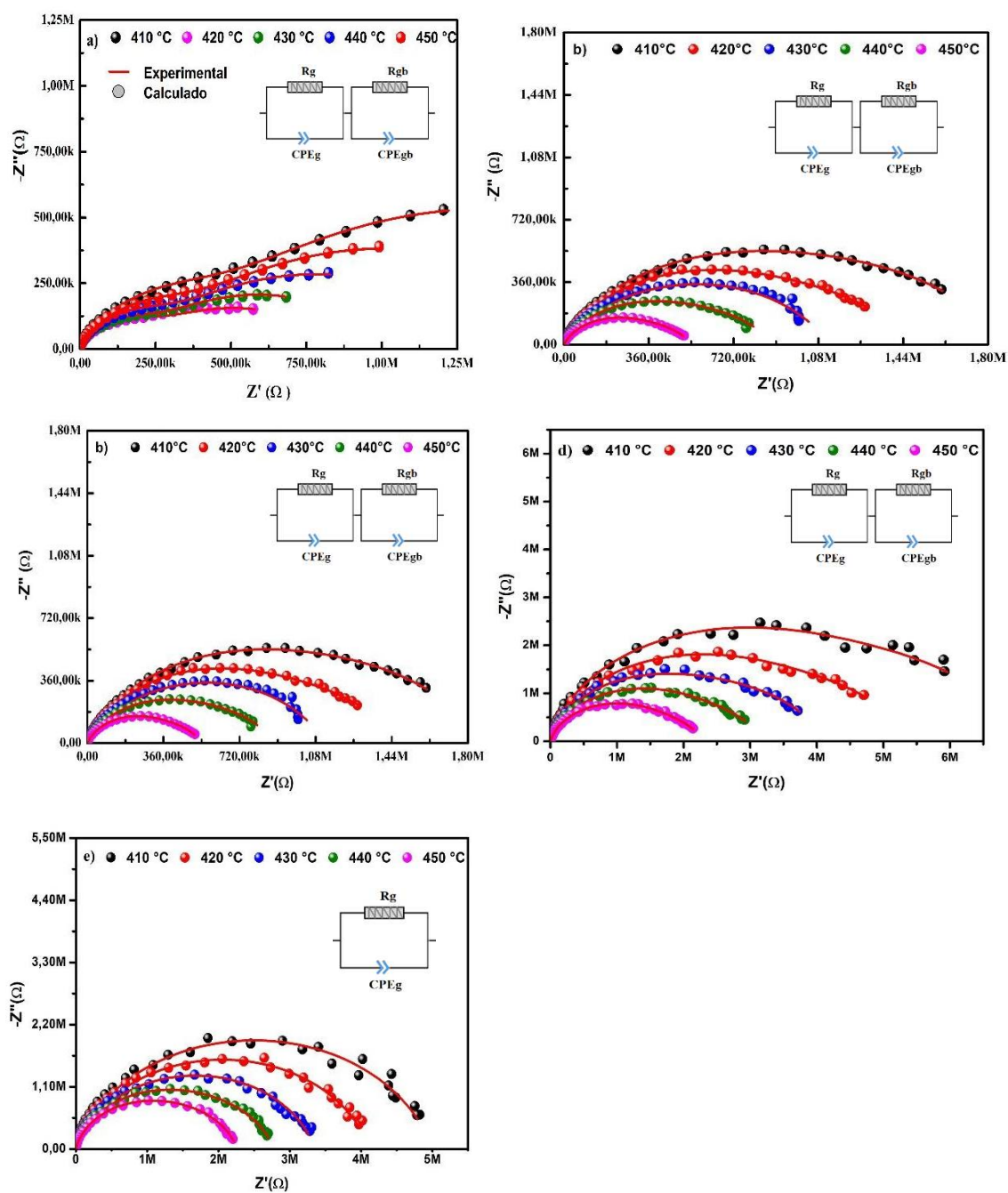
Fonte: Próprio autor.

Os espectros mostram o comportamento da condutividade real em função da variação da temperatura e frequência, evidenciando um processo termicamente ativado. A fase de LTO, com grão e contornos de grãos bem definidos e baixa porosidade apresentam maiores valores de condutividade para as temperaturas analisadas. A fase de LZO, com maior porosidade (Kao, 2004), grãos menores contornos de grão pouco definido, apresenta regiões de maiores resistividades, dificultando a condutividade dos portadores de carga (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017). Isso se reflete nos valores menores de condutividade apresentados na tabela 7. A adição de LZO torna o processo menos condutivo. Isso pode ser evidenciado através da diminuição dos valores da condutividade real mostrados na tabela 8. O aumento da energia de ativação nos compósitos acompanhado do aumento da fração mássica evidencia o efeito da heterogeneidade (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017) e das barreiras de interfaces criadas em função da variação mássica de LZO. A adição de LZO torna o processo mais resistivo e menos condutivo.

Quando um material dielétrico é submetido a um campo elétrico alternado (AC), em função da frequência e da temperatura, seus processos elétricos podem ser identificados e quantificados através do diagrama de Nyquist. O diagrama é um gráfico ($-Z''$ vs Z') que revela como o material conduz e armazena cargas elétricas, separando os efeitos de grão, contorno de grão e interface eletrodo/material. Seus espectros e comportamentos foram mostrados na Figura 10. Em materiais dielétricos policristalinos, o diagrama exibe arcos semicirculares que indicam processos de relaxação distintos (Barsoukov; Macdonald, 2005). Os grãos apresentam baixa resistividade e alta frequência, enquanto os contornos de grãos são regiões mais resistivas e capacitivas, responsáveis por arcos em frequências intermediárias enquanto eletrodos/interfaces apresentam contribuições em baixas frequências, relacionadas a polarização interfacial ou do eletrodo (Melo; Maia, 2016). Os processos são modelados por um circuito equivalente, que pode ser uma associação entre resistor (R), elemento de fase constante (CPE) e capacitor (C) (Barsoukov; Macdonald, 2005). O tipo de associação irá depender da resposta elétrica do material.

A Figura 30 apresenta os diagramas de Nyquist e os circuitos equivalentes correspondentes aos processos elétricos modelados em cada fase. A Figura 30(a) corresponde a fase LTO, as Figuras 30 (b-d) correspondem aos compósitos de frações mássicas de 25, 50 e 75% de LZO e a Figura 30 (e) a fase pura de LZO. A tabela 9 apresenta os dados de circuito equivalente obtidos pelo ajuste feito no software eisanalyser e a tabela 10 os tempos de relaxação. R corresponde a resistência, P a capacitância associada a um CPE e n aos valores empíricos de 0 a 1, simulando um resistor e um capacitor ideal. O ajuste confirma uma associação R/CPE de circuito equivalente para a fase LZO. As demais fases apresentam duas associações R/CPE. Os tempos de relaxação mostrados na tabela 10 evidenciam que R_1/CPE_1 e R_2/CPE_2 estão associadas as respostas de grão e contorno de grão. As diminuições dos tempos de relaxação com o aumento da temperatura evidenciam um processo termicamente ativado, onde os arcos têm seus diâmetros diminuídos com o aumento da temperatura, indicando redução da resistência total, e aumento da condutividade (Barsoukov; Macdonald, 2005). Para a temperatura de 410°C, os diagramas mostram que a resistência total nos compósitos aumenta com o aumento da fração mássica de LZO. Os valores de $0 < n < 1$ obtidos na tabela 9, representam uma resposta mista, de comportamento resistivo e capacitivo, n_1 (0,75 – 0,95) estão associados ao desvio de comportamento puramente capacitivo dos grãos ao modelo Debye, enquanto n_2 (0,50 – 0,85) representa a dispersão associada a heterogeneidade dos contornos de grão (Barsoukov; Macdonald, 2005).

Figura 30 – Diagramas de Nyquist e circuitos equivalentes para as amostras de LTO, compostos e LZO



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos na simulação de circuitos equivalentes para as fases de LTO, compósitos e LZO 450 °C

Fase	T°C	410 °C	420 °C	430 °C	440 °C	450 °C
LTO	R₁(Ω)	3,89x10 ⁵	2,98x10 ⁵	2,38x10 ⁵	2,10x10 ⁵	2,22x10 ⁵
	R₂(Ω)	1,98x10 ⁶	1,46x10 ⁶	1,12x10 ⁶	7,99x10 ⁵	6,33x10 ⁵
	P₁	6,91x10 ⁻¹⁰	6,26x10 ⁻¹⁰	5,39x10 ⁻¹⁰	6,84x10 ⁻¹⁰	1,00x10 ⁻⁹
	n₁	0,78	0,79	0,81054	0,78279	0,75266
	P₂	1,22x10 ⁻⁸	1,52x10 ⁻⁸	1,85x10 ⁻⁸	2,05x10 ⁻⁸	3,50x10 ⁻⁸
	n₂	0,61	0,60	0,58	0,60	0,55
LZO25 %	R₁(Ω)	1,03x10 ⁶	9,25 x 10 ⁵	5,63x10 ⁵	5,21x10 ⁵	3,41x10 ⁵
	R₂(Ω)	8,18x10 ⁵	5,38x10 ⁵	5,63x10 ⁵	3,60x10 ⁵	2,00x10 ⁵
	P₁	5,94x10 ⁻¹⁰	5,39x10 ⁻¹⁰	2,86x10 ⁻⁹	7,94x10 ⁻¹⁰	8,05x10 ⁻¹⁰
	n₁	0,78	0,79	0,70	0,77	0,77
	P₂	5,02x10 ⁻⁹	8,98x10 ⁻⁹	2,86x10 ⁻⁹	1,00x10 ⁻⁸	1,55x10 ⁻⁸
	n₂	0,73	0,71	0,70	0,70	0,68
LZO50 %	R₁(Ω)	3,14 x10 ⁶	2,47x10 ⁶	2,20x10 ⁶	1,63x 10 ⁵	1,24x 10 ⁶
	R₂(Ω)	2,84x10 ⁶	1,91x10 ⁶	1,21x 10 ⁶	9,12x10 ⁵	5,83 x 10 ⁵
	P₁	2,11x10 ⁻¹⁰	2,31x10 ⁻¹⁰	3,05x 10 ⁻¹⁰	2,78x10 ⁻¹⁰	3,24x 10 ⁻¹⁰
	n₁	0,84	0,79	0,81	0,82	0,81
	P₂	1,68x10 ⁻⁹	2,33x10 ⁻⁹	5,39x10 ⁻⁹	4,76x 10 ⁻⁹	7,22x 10 ⁻⁹
	n₂	0,79702	0,75607	0,73729	0,75607	0,7402
LZO75 %	R₁(Ω)	4,43x10 ⁶	3,66x10 ⁶	1,31x10 ⁶	2,35x10 ⁶	1,29x10 ⁶
	R₂(Ω)	2,58 x 10 ⁶	1,67x10 ⁶	2,82x10 ⁶	8,26x10 ⁵	6,68x10 ⁵
	P₁	8,56x10 ⁻¹¹	1,02x10 ⁻¹⁰	6,11x10 ⁻¹¹	1,20x10 ⁻¹⁰	1,28x10 ⁻¹⁰
	n₁	0,89	0,87	0,99	0,87	0,87
	P₂	1,20 x 10 ⁻⁹	1,79x10 ⁻⁹	7,83x10 ⁻¹⁰	3,1911x10 ⁻⁹	4,2887x10 ⁻⁹
	n₂	0,83	0,82	0,74	0,80	0,75

Fase	T°C	410 °C	420 °C	430 °C	440 °C	450 °C
LZO	$R_1(\Omega)$	$4,99 \times 10^6$	$4,11 \times 10^6$	$2,74 \times 10^6$	$1,14 \times 10^6$	$1,25 \times 10^6$
	$R_2(\Omega)$	-	-	-	$1,6231 \times 10^6$	$1,002 \times 10^6$
	P_1	$1,08 \times 10^{-10}$	$1,14 \times 10^{-10}$	$1,24 \times 10^{-10}$	$6,19 \times 10^{-10}$	$3,91 \times 10^{-10}$
	n_1	0,83	0,83	0,83	0,81	0,82
	P_2	-	-	-	$8,23 \times 10^{-11}$	$8,79 \times 10^{-11}$
	n_2	-	-	-	0,90	0,91

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 9 apresenta os tempos de relaxação onde τ_1 e são τ_2 respectivamente os tempos de relaxação dos grãos e contornos de grão.

Tabela 9 – Tempos de relaxação $\tau \times 10^{-4}(s)$ para as fases puras e compósitos

Fase	LTO		LZO25%		LZO50%		LZO75%		LZO	
T°C	$\tau_1(s)10^{-4}$	$\tau_2(s)10^{-4}$	$\tau_1(s)10^{-4}$	$\tau_2(s)10^{-4}$	$\tau_1(s)10^{-4}$	$\tau_2(s)10^{-4}$	$\tau_1(s)10^{-4}$	$\tau_2(s)10^{-4}$	$\tau_1(s)10^{-4}$	$\tau_2(s)10^{-4}$
410°C	2,69	244	6,17	41,1	6,66	48	3,79	31,1	5,42	-
420°C	1,87	224	5,00	48,4	5,75	44,7	3,74	30,2	4,72	-
430°C	1,28	208	1,61	16,1	6,73	65,8	0,80	22,1	3,40	-
440°C	1,44	164	4,14	36,4	0,455	43,5	2,84	26,4	7,10	134
450°C	2,23	222	2,75	31,3	4,05	42,1	2,10	28,7	4,93	882

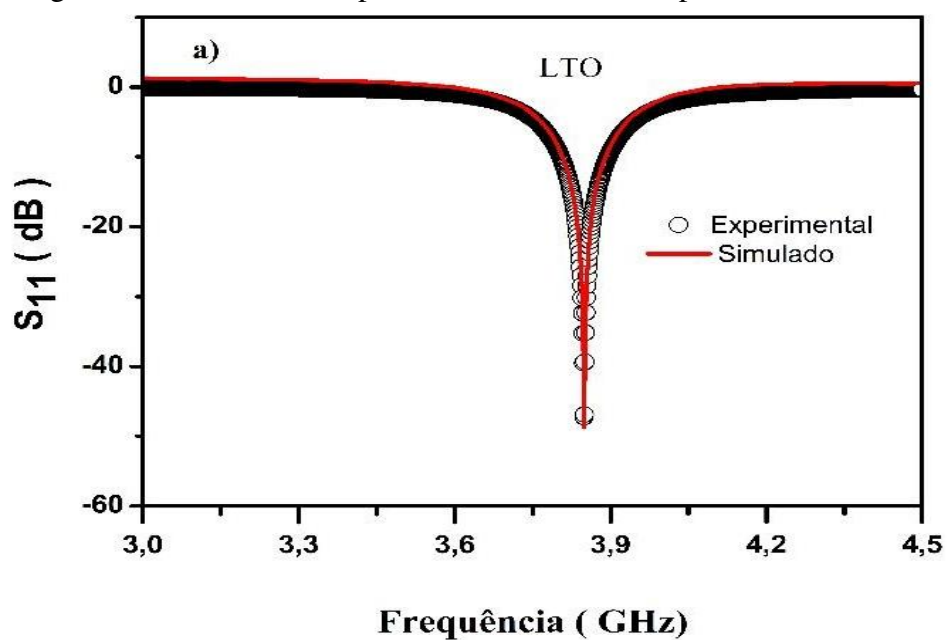
Fonte: Próprio autor.

As Figuras 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 e 40 apresentam os espectros resultantes da simulação HFSS de antenas e os seus respectivos diagramas de ganho 3D de reflexão de cada amostra. As figuras 31 e 40 correspondem aos resultados obtidos de simulação para as fases puras de LTO e LZO, enquanto as figuras 32-39 correspondem aos resultados obtidos para os compósitos de composição de 25,50 e 75% em massa.

A simulação numérica foi utilizada com intuito de comparar os resultados experimentais e simulados de perda de retorno (S_{11}) com a variação da frequência. Os espectros mostram uma excelente concordância entre as curvas experimentais e simuladas. Para aplicação em DRA ou ADR, é necessário que a perda de retorno apresente valores abaixo de -10dB (Petosa, 2007) (Koziel; Ogurtsov, 2014). Todas as amostras analisadas seguem essa condição teórica. A perda de retorno está diretamente relacionada a potência incidente e a potência refletida, ou seja, é um parâmetro que indica a perda de energia devido a descontinuidade entre a linha de transmissão e o dispositivo. A amostra de LZO apresentou frequência de ressonância de 3,84 GHz e de LZO 4,67 GHz. As fases de 25, 50 E 75% apresentaram respectivamente as frequências de ressonância de 4,40, 4,63 e 4,95 GHz. Os valores experimentais da frequência de ressonância estão em boas concordâncias com os resultados simulados. Os dados revelam que o aumento da fração mássica de LZO provoca deslocamento da frequência de ressonância para maiores valores. Isso pode ser explicado segundo a equação (44) (Petosa, 2007; Sarmento, 2023). A adição de LZO provoca a diminuição da permissividade relativa, o que resulta no aumento da frequência de ressonância da antena.

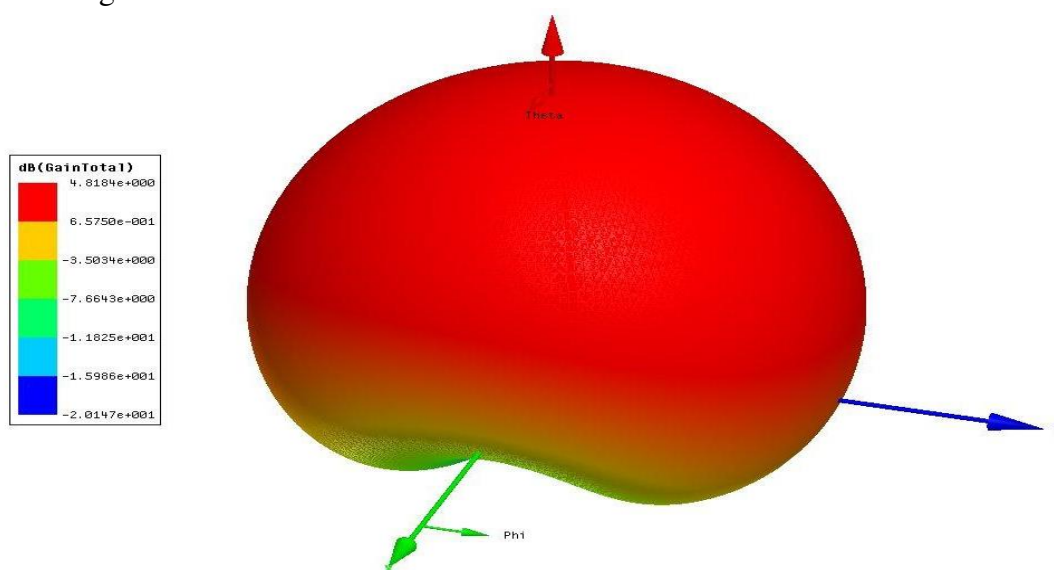
BW, do inglês Bandwidth, é a faixa de frequência em que a antena pode operar adequadamente para valores de $S_{11} \leq -10$ dB. Os dados mostram que os valores de BW simulados e experimentais apresentam boa concordância. Para o LTO o valor de BW% foi de 2,34 e para o LZO de 5,85. A adição de LZO à matriz LTO provoca o deslocamento BW% para maiores valores numéricos, provocando o alargamento da banda. Os diagramas 3D de ganho apresentam as direções de ganho máximo para cada amostra e o sentido da irradiação. A Tabela 10 apresenta os resultados dos valores experimentais e calculados para S_{11} , fr, BW, Ganhos, Diretividade e eficiência (η). Os resultados mostram que o ganho da fase LTO é maior que a da fase LZO. A eficiência de operação da antena de LTO é maior que a de LZO. A adição de LZO à matriz LTO, provoca aumento no ganho e na eficiência do RD onde a fração mássica de 50% apresenta a maior eficiência. A adição de LZO provoca o alargamento da banda BW, aumentando assim a faixa de atuação em GHz dos compósitos. A fase LZO apresentou o menor ganho, que pode ser justificado devido alto valo de $\tan\delta$.

Figura 31 – Resultados experimentais e simulados para S_{11} : LTO



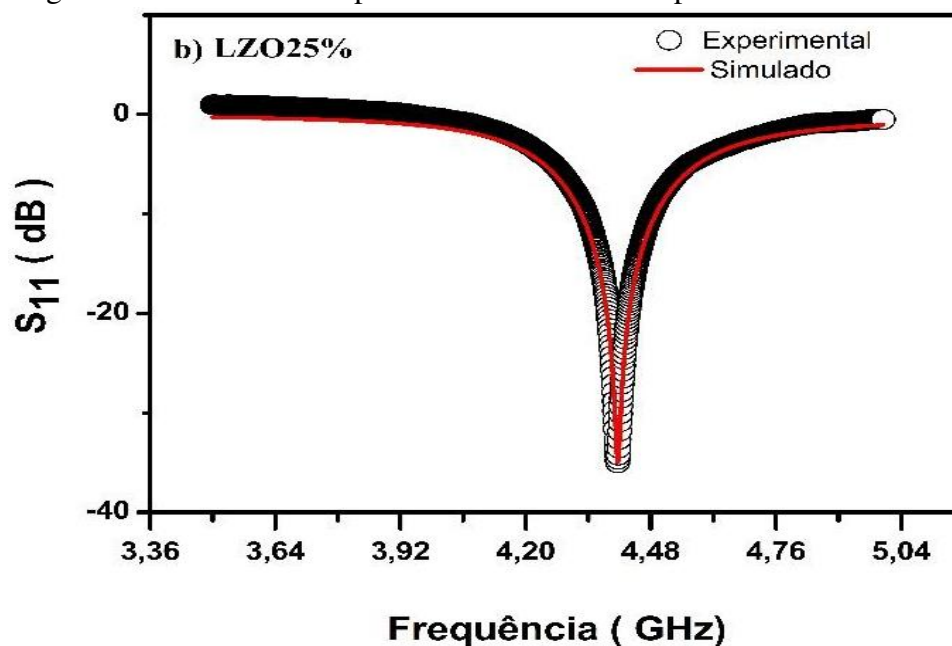
Fonte: Próprio autor.

Figura 32 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LTO



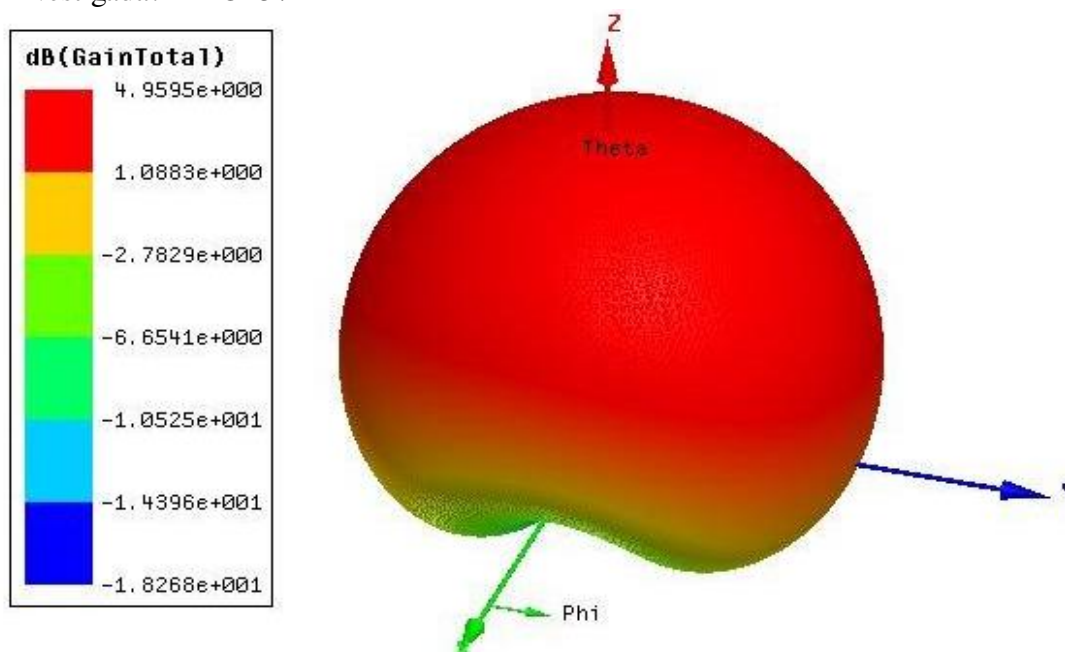
Fonte: Próprio autor.

Figura 33 – Resultados experimentais e simulados para S_{11} : LZO25%



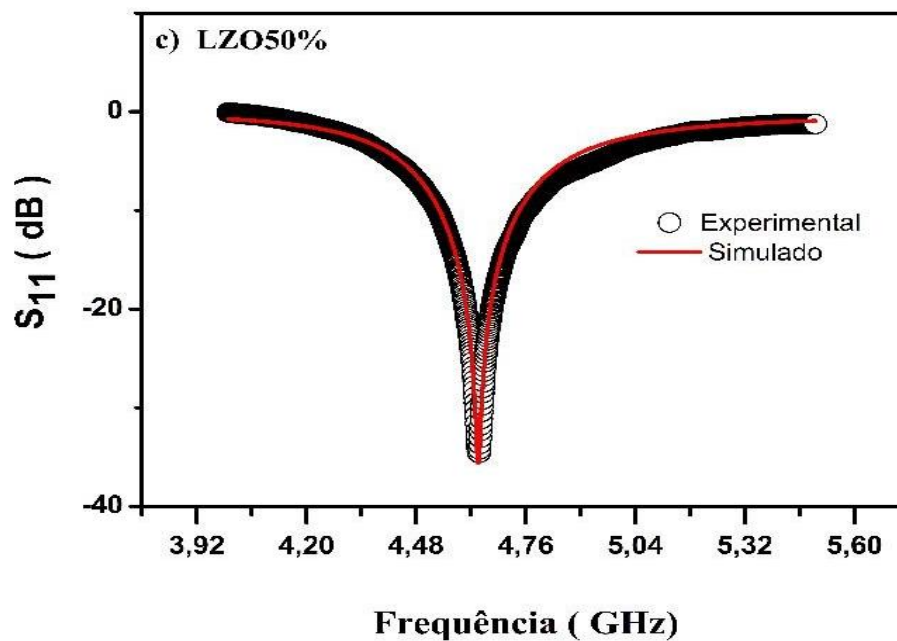
Fonte: Próprio autor.

Figura 34 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO25%



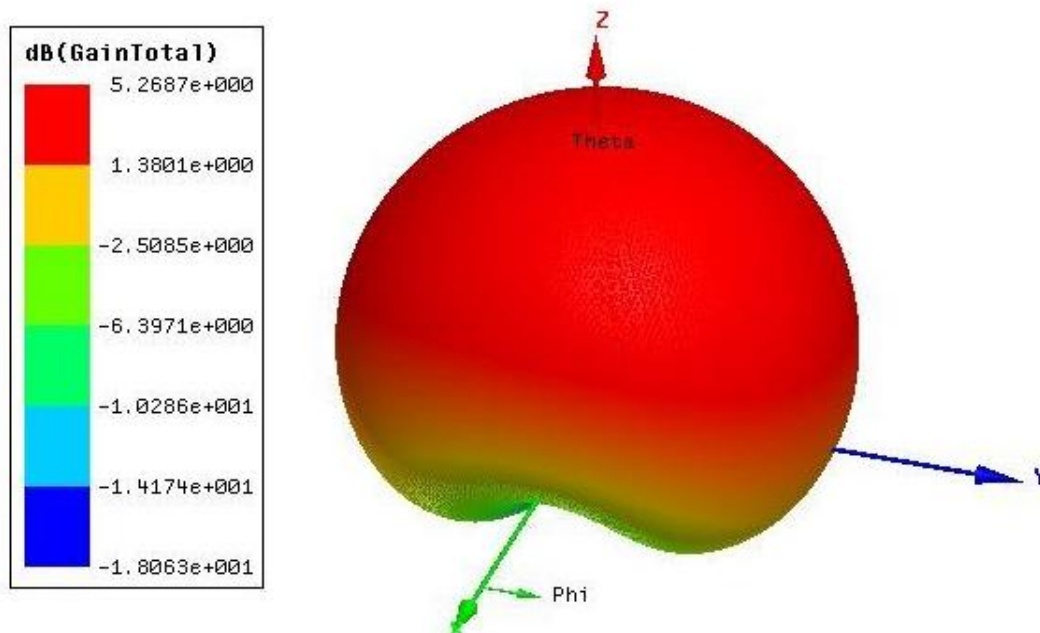
Fonte: Próprio autor.

Figura 35 – Resultados experimentais e simulados S_{11} :LZO50%



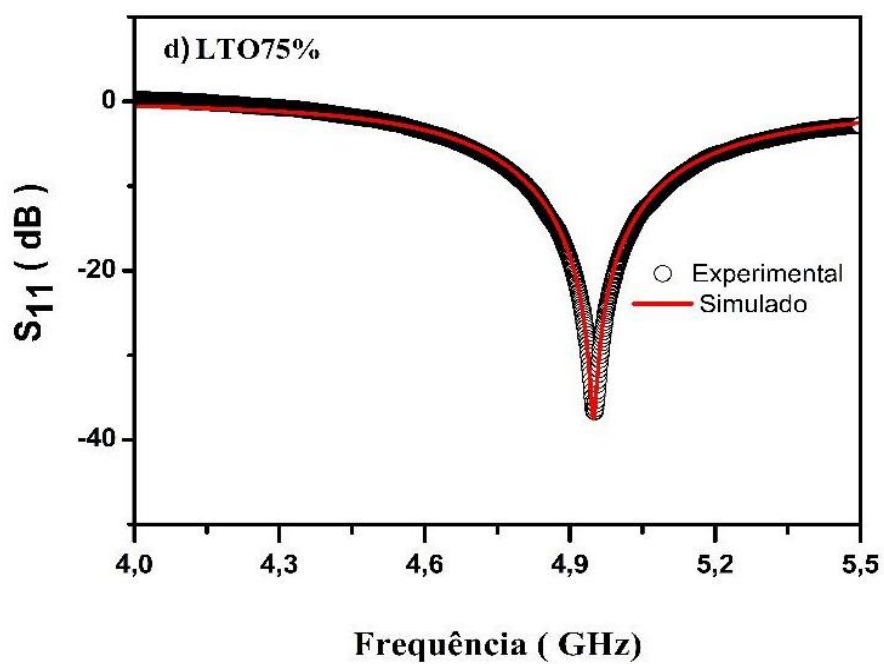
Fonte: Próprio autor.

Figura 36 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO50%



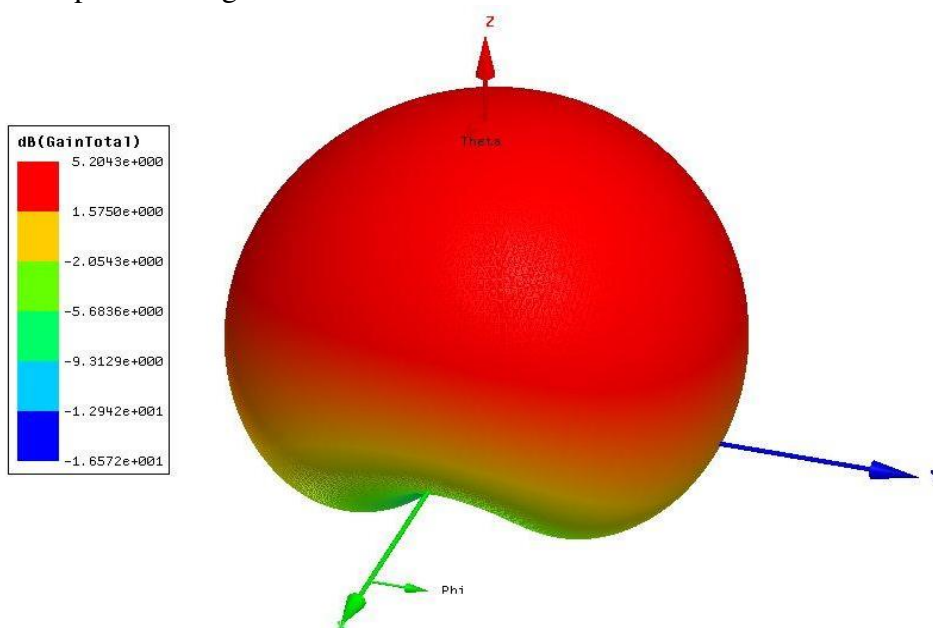
Fonte: Próprio autor.

Figura 37 – Resultados experimentais e simulados S_{11} :LZO75%



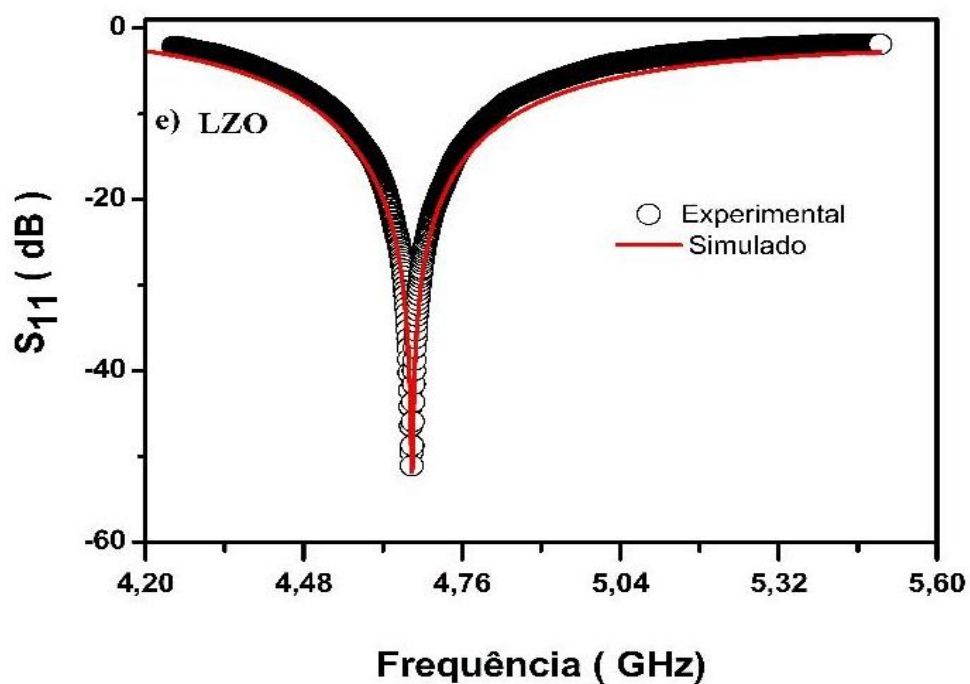
Fonte: Próprio autor.

Figura 38 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO75%



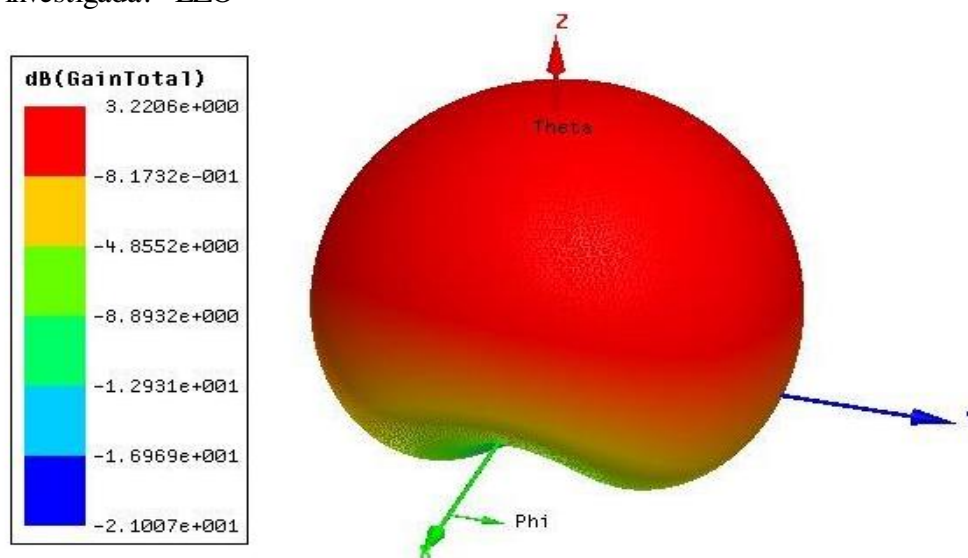
Fonte: Próprio autor.

Figura 39 – Resultados experimentais e simulados S_{11} :LZO



Fonte: Próprio autor.

Figura 40 – Diagrama de radiação Ganho 3D obtido para antena monopolo investigada: LZO



Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 – Valores experimentais e simulados obtidos para frequência de ressonância (f_r), S_{11} , largura de banda, Ganho e diretividade

Amostras	S_{11} Exp. (dB)	S_{11} Sim. (dB)	f_r Exp. (GHz)	f_r Sim. (GHz)	BW Exp. (%)	BW Sim. (%)	Ganho (dB)	Diretividade (dB)	Eficiência (η %)
LTO	-47,25	-48,75	3,84	3,84	2,34	2,11	4,82	5,17	92,30
LZO25	-35,04	-35,0	4,40	4,40	3,30	3,76	4,96	5,39	90,72
LZO50	-34,58	-35,60	4,64	4,63	4,48	4,36	5,23	5,56	92,27
LZO75	-36,70	-37,46	4,95	4,94	5,80	5,48	5,20	5,46	94,30
LZO	-51,10	-51,80	4,67	4,67	5,85	7,36	3,22	5,67	56,80

Fonte: Próprio autor.

8 CONCLUSÃO

As amostras de LTO ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) e LZO ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) foram preparadas através do método de reações de estado sólido a partir de seus óxidos de partida La_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 obedecendo as proporções estequiométricas reacionais. A metodologia aplicada trata – se de uma técnica não incisiva que não envolve preparo de solução química e de fácil controle. As temperaturas de calcinação foram de 1150°C e 1200°C respectivamente e ambas as amostras foram sinterizadas em 1450°C . O resultado de difração de raios – X indica que as amostras puras de LTO e LZO apresentam sistemas cristalinos do tipo monoclinico e cúbico. Na análise de micro-ondas, os valores de τ_f para as fases puras foram de 16,11 e -30,34 ($\text{ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$) para as fases LTO e LZO respectivamente e ϵ_r de 42,62 e 17,85. A fração mássica de 25% apresentou os melhores valores de τ_f e ϵ_r . O aumento da fração mássica de LZO provocou uma diminuição dos valores de ϵ_r quando comparado ao valor da matriz LTO e aumento de $\tan\delta$. As frações de 25 e 50% em massa de LZO apresentaram os melhores resultados dos parâmetros para aplicação em ARD nos compósitos. Na análise de radiofrequência, LTO apresentou o menor valor de $\epsilon' = 71,13$ (100 Hz). A adição de LZO à matriz provocou o aumento de ϵ' em baixa frequência, elevando os valores de $\tan\delta$ conforme o aumento da fração mássica de LZO. Em frequências de 10 MHz os valores de ϵ' e $\tan\delta$ não apresentaram variações significativas. Nas temperaturas de $410 - 450^\circ\text{C}$ observou – se um processo de relaxação dielétrica termicamente ativado. Os valores das energias de ativação das fases puras de LTO e LZO obtidos foram respectivamente 0,84 e 0,87 eV pelo formalismo do módulo elétrico e 0,91 e 0,84 eV pela análise da condutividade AC. A adição de LZO à matriz LTO provoca o aumento da energia de ativação do processo. Os diagramas de Nyquist mostram uma associação dupla de R/CPE para o LTO e compósitos, enquanto o LZO apresenta uma única associação R/CPE. A adição de LZO à matriz LTO deixou o processo mais resistivo de forma geral. Os resultados de simulação de antenas HFSS apresentaram boas concordâncias entre o experimental e calculado. Valores de perda de retorno estão abaixo de -10 dB para as fases puras e compósitos, evidenciando que os materiais estudados podem operar como antenas. A adição de LZO à matriz LTO provoca aumento de ganho e eficiência dos compósitos. A antena de LTO pode operar na banda S que compreende um intervalo de frequência de 2 – 4 GHz, enquanto as demais antenas podem operar na faixa na banda C que compreende o intervalo de frequência de 4 – 8 GHz.

9 PERSPECTIVAS

Com base no estudo apresentado com as fases LTO e LZO na região de micro-ondas e radiofrequência e seus compósitos, produzir novos materiais ou novos compósitos que apresentem τ_f próximo de zero, com elevado valor de ϵ e baixa $\tan\delta$. Obter o ajuste da composição mássica de LZO em LTO para que o valor numérico de τ_f fique próximo de zero com a finalidade de se obter patente da composição.

REFERÊNCIAS

- ABREU, T. O. *et al.* Evaluation of the effect of the addition of TiO₂ on the dielectric behaviour of YNbO₄ ceramic using impedance spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 35, n. 8, p. 1–10, 2024.
- ASADOV, A. G. *et al.* A structural phase transition in La₂Ti₂O₇ at high pressure. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 655, n. February, p. 414753, 2023.
- BAIN, A. K.; CHAND, P. Fundamentals of Dielectrics. **Pyroelectric Materials**, [s. l.], v. 1, p. 1–17, 2022.
- BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. X-ray diffraction and vibrational-spectroscopy study of the structure of La₂Ti₂O₇. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 1525–1528, 1989.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. (ed.). **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2005.
- BENDAHHOU, A. *et al.* Structural, dielectric and impedance spectroscopy analysis of Ba₅CaTi_{1.94}Zn_{0.06}Nb₈O₃₀ ferroelectric ceramic. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 47, p. 28007–28018, 2020.
- BOUKHEIR, S. *et al.* Electric Modulus Spectroscopic Studies of the Dielectric Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy Polymer Composite Materials. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, [s. l.], v. 57, n. 3, p. 210–221, 2018.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- CARON, J.; MARKUSEN, J. R. **Solid: State Physic**. [S. l.: s.n.], 2016.
- CHEN, L. F. *et al.* **Measurement and Materials Characterization**. [S. l.: s.n.], 2004.
- FERREIRA, D. L. *et al.* Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 536-552, 2023.
- GURGEL, K. J. A. *et al.* Improved Temperature Sensitivity of the Microwave and Radiofrequency Properties of the Ceramic Matrix Li₂LaNbTiO₇. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, [s. l.], v. 221, n. 20, p. 1–7, 2024.
- HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 402–410, jul. 1960.
- HALLYDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física: eletromagnetismo**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 3.
- HAYDOURA, M. *et al.* Perovskite (Sr₂Ta₂O₇)_{100-x}(La₂Ti₂O₇)_x ceramics: From dielectric characterization to dielectric resonator antenna applications. **Journal of Alloys and**

Compounds, [s. l.], v. 872, p. 159728, 2021.

HONA, R. K.; DHALIWAL, G. S.; THAPA, R. Investigation of Grain, Grain Boundary, and Interface Contributions on the Impedance of Ca₂FeO₅. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 12, n. 6, 2022.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**: with emphasis on physical concepts of electronic processes. San Diego, CA, USA: Elsevier Academic Press, 2004.

KARMAKAR, Subrata. Impedance Spectroscopy for Electroceramics and Electrochemical System. **Advanced Energy Conversion Materials**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 10–56, 2024.

KHATUN, M.; KABIR, E. Dielectric, impedance, modulus spectroscopy and AC conductivity studies on novel organic ferroelectric diisopropylammonium chloride (dipaCl). **Journal of Advanced Dielectrics**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 1–9, 2021.

KONG, L. et al. A novel chemical route to prepare La₂Zr₂O₇ pyrochlore. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 96, n. 3, p. 935–941, 2013.

KOZIEL, S.; OGURTSOV, S. **Antenna Design by Simulation-Driven Optimization**. 1. ed. Cham (Switzerland): Springer Berlin Heidelberg, 2014.

LEUNG, Kowk; LONG, Stuart A. Overview of the Dielectric Resonator Antenna. *In*: LUK, K. M.; LEUNG, K. W. (ed.) **Dielectric Resonator Antennas**. England: Research Studies Press, 2003. Chapter 1.

LUK, K. M.; LEUNG, K. W. (ed.) **Dielectric Resonator Antennas**. England: Research Studies Press, 2003.

MAGALHÃES, T. A. et al. Dielectric properties of YTaO₄ electroceramic for microwave and radiofrequency applications. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 317, n. February, 2025.

MELO, R. S.; MAIA, F. T. M. Avaliação do uso de circuitos equivalentes na análise por impedância eletroquímica de revestimentos anticorrosivos. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana**, [s. l.], v. 02, p. 2–9, 2016.

NISAMOL, T. A.; ABDULLA, P.; ANSHA, K. K. Design of sub-thz slotted waveguide array antenna for the broadside circularly polarized applications beyond 5g. **Progress In Electromagnetics Research C**, [s. l.], v. 102, p. 187–202, 2020.

NIU, J. et al. Pressure-induced phase transition of La₂Zr₂O₇ and La_{0.5}Gd_{1.5}Zr₂O₇ pyrochlore. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 33, p. 18954–18962, 2019.

NOGUEIRA, F. E. A. et al. Evaluation of the Dielectric Properties of CaMoO₄–TiO₂ Composites for Microwave Applications Under Temperature Variation. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 52, n. 4, p. 2843–2851, 2023.

NOGUEIRA, F. E. A. *et al.* Elevated thermal stability of the dielectric properties of CaMoO₄–TiO₂ composites under temperature variations. **Journal of Materials Science**:

Materials in Electronics, [s. l.], v. 35, n. 21, 2024.

NOGUEIRA, F. E. A. *et al.* High thermal stability of the dielectric properties of the La₂Ti₂O₇—La₄Ti₉O₂₄ composites under temperature variation. **Journal of the Australian Ceramic Society**, [s. l.], v. 61, n. 3, p. 887–895, 2025.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica: Volume 3: Eletromagnetismo**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2015.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 1st ed. Hoboken, NJ: John Wiley, 2008.

PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook** ALDO PETOSA. 1. ed. Norwood, MA: Artech House, 2007.

RAYSSI, C. *et al.* Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution Ca_{0.85}Er_{0.1}Ti_{1-x}: XCo_{4x/3}O₃ (0 ≤ x ≤ 0.1). **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 31, p. 17139–17150, 2018a.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement **Acta Crystallographica**, [s. l.], v. 22, p. 151–152, 1967.

SAHOO, S. *et al.* Investigation of the structural, dielectric, magnetic properties and NTC-thermistor response of CaBiFeMnO₆ double perovskites. **Materials Advances**, [s. l.], v. 5, n. 13, p. 5442–5457, 2024.

SARMENTO, José Souto. **MCuSi₄O₁₀ (M= Ba, Ca e Sr) para aplicação em dispositivos de microondas e rádio frequência**. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.

SEBASTIAN, M. T.; UBIC, R.; JANTUNEN, H. **Microwave materials and applications**. 1. ed. Chichester, UK; Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2017.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τf). **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 112, n. 7, p. 1-6, out. 2012.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 210–213, abr. 2001.

TUYIKEZE, V. *et al.* Study of structural, and optical properties of the layered perovskite La₂Ti₂O₇ nanoparticle. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 30, n. May, p. 828–832, 2019.

WANG, Y. *et al.* Preparation of La₂Zr₂O₇ composite SiO₂ aerogels and their fiber-reinforced materials for thermal insulation applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 625, n. November 2023, p. 122772, 2024.

XU, B. **Synthesis and characterization of novel porous La₂Zr₂O₇ ceramic with ultralow thermal conductivity and excellent photocatalytic property**. [S. l.: s. n.]: 2021.

YUAN, X. *et al.* **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: fundamentals and applications.** London: Springer, 2010.

ZHANG, S. *et al.* Preparation method investigation and structure identification by XRD and Raman techniques for A₂B₂O₇ composite oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 107, n. 5, p. 3475–3496, 2024.