



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

**VITOR CARVALHO MARTINS**

**ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  COM ADIÇÕES DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
NAS REGIÕES DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS**

**FORTALEZA**

**2018**

VITOR CARVALHO MARTINS

ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  COM ADIÇÕES DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NAS  
REGIÕES DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- M347a Martins, Vitor Carvalho.  
Alta estabilidade térmica da matriz Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> com adições de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas regiões de radiofrequência e micro-ondas / Vitor Carvalho Martins. – 2018.  
75 f.: il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3. Radiofrequência. 4. Micro-ondas. 5. Antenas. I. Título.

CDD 540

---

VITOR CARVALHO MARTINS

ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  COM ADIÇÕES DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NAS  
REGIÕES DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.  
Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em 04/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus familiares e amigos, por todo apoio recebido.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, exemplo de profissional competente, sempre disponível e paciente, e por ceder os meios necessários para a realização desse trabalho.

A todos os amigos e colegas do LOCEM que fizeram do ambiente de trabalho um ambiente de irmandade e de crescimento intelectual.

À Central Analítica (UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman realizadas.

Ao Dr. Júlio Cesar Góes, pelas colaborações prestadas na caracterização por MEV.

Ao Dr. Mauro Miguel Costa do Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso, pelas colaborações prestadas na caracterização por DRX.

À Capes pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico na área de materiais cerâmicos atraiu a atenção da comunidade científica devido às aplicações em dispositivos de micro-ondas e radiofrequência (RF). Em aplicações de micro-ondas, de forma geral, procura-se materiais com alta permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ), baixa perda dielétrica ( $\text{tg}\delta$ ), boa estabilidade térmica e baixo custo. Este trabalho visa caracterizar as cerâmicas de titanato de lítio ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) com adição de 5%; 10%; 15% e 20% em massa de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verificando quais modificações acontecem nas propriedades dielétricas do material. As cerâmicas foram produzidas pelo método de reação em estado sólido usando um moinho planetário e calcinação pós-moagem. A caracterização estrutural e morfológica foi realizada utilizando técnicas de Difração de Raios-X (XRD), Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Experimentos foram realizados para avaliar o comportamento de amostras em RF e micro-ondas. Por fim, o material foi testado como uma Antena Ressonadora Dielétrica (DRA), e os resultados obtidos foram simulados através do programa HFSS. As características do DRA  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  são de 3,91 dBi de ganho e 70,58 % de eficiência de irradiação. A DRA formada a partir de 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obteve um ganho de 4,26 dBi com eficiência de 74,23 %, e também o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância próximo de zero (-0,58 ppm/°C), destacando o potencial deste material para circuitos de micro-ondas que requerem estabilidade térmica.

**Palavras-chave:**  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Radiofrequência. Micro-ondas. Antenas.

## ABSTRACT

In recent years, technological development in the area of ceramic materials has attracted the attention of the scientific community due to applications in microwave and radiofrequency (RF) devices. In microwave applications, in general, looking for materials with high dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ), low dielectric loss ( $\tan\delta$ ), good thermic stability and low cost. This work aims to characterize the ceramics of lithium titanate ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) with addition of 5%; 10%; 15% and 20% by weight of aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), examining which modifications occur in the dielectric properties of the material. The ceramics were produced by the solid-state reaction method using a planetary mill and post-grinding calcination. The structural and morphological characterization was performed using X-Ray Diffraction (XRD) techniques, Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). Experiments were performed to evaluate the behavior of RF and microwave samples. Finally, the material was tested as a Dielectric Resonator Antenna (DRA), and the results obtained were simulated through the HFSS software. The characteristics of DRA  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  are 3.91 dBi of gain and 70.58% of irradiation efficiency. The ARD formed from 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtained a gain of 4.26 dBi with efficiency of 74.23%, and also the temperature coefficient of the resonance frequency near zero (-0.58 ppm/°C), showing the potential of this material for microwave circuits that require thermal stability.

**Keywords:**  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Radiofrequency. Microwave. Antennas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os sete sistemas cristalinas e a forma de suas células unitárias.....	16
Figura 2 – Esquema da organização da estrutura NaCl.....	17
Figura 3 – Representação da célula unitária do $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .....	18
Figura 4 – Modelo estrutural da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum).....	19
Figura 5 – Representação gráfica tridimensional do diagrama de radiação para coordenadas $(\theta, \phi)$ esférica.....	23
Figura 6 – a) Padrão de direcionalidade de uma antena monopolo em relação à antena de referência b) esquema de uma antena monopolo.....	24
Figura 7 – Esquema da lei de Bragg na difração de raios-X.....	25
Figura 8 – Tipos de processos de espalhamento Raman.....	26
Figura 9 – Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.....	27
Figura 10 – Peças cerâmicas sinterizadas a 1000 °C.....	30
Figura 11 – Técnica Hakki-Coleman.....	32
Figura 12 – Técnica monopolo.....	33
Figura 13 – Método SFS.....	33
Figura 14 – Esquema do modelo de antena ressoadora cilíndrica .....	34
Figura 15 – Gráfico do difratograma refinado de LT.....	35
Figura 16 – Gráficos comparativos entre os difratogramas dos compósitos obtidos experimentalmente e os padrões de $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	36
Figura 17 – Espectro Raman da cerâmica LT e dos compósitos .....	37
Figura 18 – Microscopia da superfície de LT (a), LTA5 (b), LTA10 (c), LTA15 (d) e LTA20 (e).....	39
Figura 19 – Valores de $\epsilon'$ e $\text{tg}\delta$ para todas as amostras.....	40
Figura 20 – Medidas de $\epsilon'$ para LT .....	41
Figura 21 – Medidas de $\epsilon'$ para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	42



Figura 22 – Medidas de $\text{tg}\delta$ para LT.....	42
Figura 23 – Medidas de $\text{tg}\delta$ para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	43
Figura 24 – Medidas de $Z'$ para LT .....	44
Figura 25 – Medidas da parte real da impedância complexa para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	45
Figura 26 – Medidas de $Z''$ para LT.....	46
Figura 27 – Medidas da parte imaginária da impedância complexa para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	47
Figura 28 – Variação da parte imaginária pelo real da impedância ( $-Z''$ versus $Z'$ ) em diferentes temperaturas .....	47
Figura 29 – Medidas de $Z'$ versus $Z''$ para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	47
Figura 30 – Medidas de $M''$ para LT .....	48
Figura 31 – Medidas da parte imaginária do módulo complexo para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	49
Figura 32 – Medidas de condutividade elétrica de LT.....	50
Figura 33 – Medidas de condutividade elétrica para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	50
Figura 34 – Energia de ativação para LT .....	51
Figura 35 – Energia de ativação para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.....	52
Figura 36 – Diagramas de Nyquist obtidos para LT experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE .....	53
Figura 37 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA5 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE.....	54
Figura 38 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA10 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE .....	55
Figura 39 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA15 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE .....	56

Figura 40 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA20 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE .....	57
Figura 41 – Gráfico de $\tau_f$ por porcentagem em massa da adição de alumina ao LT .....	60
Figura 42 – Perda de retorno experimental e simulada de LT e dos compósitos .....	62
Figura 43 – Impedância real experimental e simulada do LT e dos compósitos .....	63
Figura 44 – Impedância imaginária experimental e simulada do LT e dos compósitos ..	64
Figura 45 – Carta de Smith do experimental e simulado de LT (a), LTA5 (b), LTA10 (c), LTA15 (d) e LTA20 (e) .....	64

## TABELAS

Tabela 1 – Algumas classes de estruturas cristalinas .....	16
Tabela 2 – Valores comparados das bandas vibracionais de $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ encontrado na literatura com os valores experimentais obtidos .....	38
Tabela 3 – Densidades experimental e relativa de todas das amostras.....	40
Tabela 4 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente para LT.....	53
Tabela 5 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA5.....	55
Tabela 6 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA10.....	55
Tabela 7 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA15.....	56
Tabela 8 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA20.....	57
Tabela 9 – Valores de TCC pela frequência do LT e dos compósitos .....	58
Tabela 10 – Parâmetros experimentais das medidas em micro-ondas .....	59
Tabela 11 – Parâmetros de ajustes do modelo simulado .....	61
Tabela 12 – Parâmetros obtidos na simulação numérica das DRAs .....	65

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AC	Corrente alternada (alternate current)
BW	Largura de Banda (Bandwidth)
DC	Corrente contínua (direct current)
DR	Ressorador Dielétrico (Dielectric Resonator)
DRX	Difração de Raios-X
DRA	Antena Ressoradora Dielétrica (Dielectric Resonator Antenna)
HE	Modo Híbrido Elétrico
HTCC	High Temperature Co-fired Ceramic
ICSD	Inorganic crystal structure database
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramic
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RF	Radiofrequencia
TE	Modo Transversal Elétrico
TM	Modo Transversal Magnético

## LISTA DE SÍMBOLOS

$h$	Altura do Ressorador Dielérico
$\tau_f$	Coefficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma_{ac}$	Condutividade AC
$\sigma_{dc}$	Condutividade DC
$k$	Constante de Boltzmann
$Ea$	Energia de ativação
$Q$	Fator de qualidade
$f_0$	Frequência de ressonância
$M^*$	Módulo elétrico complex
$M'$	Módulo elétrico (parte real)
$M''$	Módulo elétrico (parte imaginária)
$Z^*$	Impedância complexa
$Z'$	Impedância (parte real)
$Z''$	Impedância (parte imaginária)
$S_{11}$	Perda de retorno
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa
$\epsilon'$	Permissividade elétrica (parte real)
$a$	Raio do Ressorador
$R$	Resistência elétrica
$X$	Reatância elétrica
$\tan\delta$	Tangente de perda dielétrica
$T$	Temperatura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Materiais cerâmicos .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>Titanato de Lítio (<math>\text{Li}_2\text{TiO}_3</math>) .....</b>	<b>17</b>
<b>1.3</b>	<b>Óxido de alumínio (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>) .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4</b>	<b>Propriedades dielétricas .....</b>	<b>20</b>
<b>1.5</b>	<b>Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRAs) .....</b>	<b>21</b>
<b>1.6</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX) .....</b>	<b>24</b>
<b>1.7</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>26</b>
<b>1.8</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>28</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Reagentes utilizados .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Preparação da cerâmica LT .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3</b>	<b>Obtenção das peças cerâmicas .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização estrutural e morfológica .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.1</b>	<i>Difração de Raio-X .....</i>	<i>30</i>
<b>3.4.2</b>	<i>Espectroscopia Raman .....</i>	<i>30</i>
<b>3.4.3</b>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</i>	<i>31</i>
<b>3.5</b>	<b>Caracterização Dielétrica .....</b>	<b>31</b>
<b>3.5.1</b>	<i>Medidas em radiofrequência .....</i>	<i>31</i>
<b>3.5.2</b>	<i>Medidas em micro-ondas .....</i>	<i>32</i>
<b>3.5.3</b>	<i>Simulação numérica .....</i>	<i>34</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização estrutural e morfológica .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1.1</b>	<i>Difração de Raio-X (DRX) .....</i>	<i>35</i>
<b>4.1.2</b>	<i>Espectroscopia Raman .....</i>	<i>36</i>
<b>4.1.3</b>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</i>	<i>38</i>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização Dielétrica .....</b>	<b>40</b>
<b>4.2.1</b>	<i>Medidas em radiofrequência .....</i>	<i>40</i>

4.2.1.1	<i>Diagramas de Nyquist .....</i>	52
4.2.1.2	<i>Coeficiente de Temperatura da Capacitância .....</i>	57
4.2.2	<i>Medidas em micro-ondas .....</i>	59
4.2.3	<i>Simulação da DRA .....</i>	60
5	<b>CONCLUSÃO .....</b>	66
6	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	67
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	68
	<b>ANEXO 1 - ARTIGO SUBMETIDO EM PERIÓDICO CIENTÍFICO .....</b>	74
	<b>ANEXO 2 - PATENTE DEPOSITADA .....</b>	74
	<b>ANEXO 3 - DIAGRAMAS DE RADIAÇÃO .....</b>	75

## 1 INTRODUÇÃO

Os primeiros seres humanos possuíam um número limitado de materiais que eram retirados da natureza. Com o tempo, aprenderam técnicas para a produção de materiais com propriedades superiores aos naturais, como materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos, vítreos e compósitos, e estes materiais podem ter suas propriedades alteradas se submetidos a tratamentos térmicos ou com a adição de outras substâncias. Neste ponto, a produção de materiais passa a ser seletiva, optando por escolher uma determinada aplicação em virtude das propriedades do material. Hoje, os materiais estão intrínsecos no modo de vida de cada pessoa, nos transportes, habitação, comunicação, e em outras áreas na sociedade (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

Dentro deste contexto, tem-se os materiais cerâmicos que são materiais inorgânicos e não-metálicos que normalmente seriam produzidos pela argila como principal matéria-prima passando por processos de aquecimento. Embora estas cerâmicas “tradicionais” sejam responsáveis pela maior parte da produção feita destes materiais, o desenvolvimento de novas cerâmicas, chamadas de “avançadas”, estabelecem um importante material em uso de tecnologia de ponta devido as propriedades elétricas, magnéticas e óticas, e também propriedades exclusivas que podem apresentar (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010; REZAEI NIYA; HOORFAR, 2016; KIMURA et al., 2018; YANG et al., 2018).

Faz-se necessário estudar e conhecer as propriedades do material para as suas possíveis aplicações. Para isso existem quatro importantes componentes que acompanham o estudo em ciência e engenharia de materiais: processamento, estrutura, propriedades e desempenho. A estrutura do material está relacionada com a composição e organização dos componentes internos do composto, e sua estrutura depende do processo escolhido de fabricação. Nos diferentes tipos de materiais que podem ser formados, estes apresentarão diferentes propriedades e desempenho (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

Com os avanços da tecnologia eletrônica e o aumento de dispositivos eletrônicos que atuam na banda-C (4 – 8 GHz) para realizar funções especiais, como comunicação de rede local, interação de informações de satélite e detecção de informações de radar (LONG et al., 2017). Faz-se necessário que estas tecnologias operem adequadamente em frequências bem definidas, e desempenho adequado. Para atender tais exigências, precisa-se conhecer e aperfeiçoar materiais com novas possibilidades e melhorias, como alternativas viáveis. Atualmente, a demanda por dispositivos de dimensões cada vez mais reduzidas e custo viável



são pré-requisitos nos dispositivos eletrônicos que operam em circuitos de alta ou baixa frequência, por isso o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, como as eletrocerâmicas, operando na faixa de RF (radiofrequência) e micro-ondas, possui grande importância para evolução dos novos dispositivos (MURAYAMA et al., 2017; PAIVA et al., 2018).

### 1.1 Materiais cerâmicos

Cerâmicas são compostas por elementos metálicos e não-metálicos. A maioria desses materiais incluem óxidos, carbetos e nitretos, caracterizadas propriamente como um isolante (lembrando que existem as cerâmicas condutoras) (AFFATATO; RUGGIERO; MEROLA, 2015; MINGE CHEN, QIAN LIU, JIANFENG ZHU, 2018). O estudo de suas características dielétricas tem grande importância devido à grande aplicabilidade dos materiais cerâmicos como dispositivos eletrônicos, como capacitores, defasadores, filtros e antenas (YAO et al., 2017). Pode-se trabalhar também com compósitos cerâmicos, que seriam compostos por dois ou mais materiais individuais, por exemplo, o uso da matriz cerâmica principal ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) mais outra cerâmica adicionada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), para combinar as propriedades e melhorar as características dos materiais unidos (CAMPBELL, 2010).

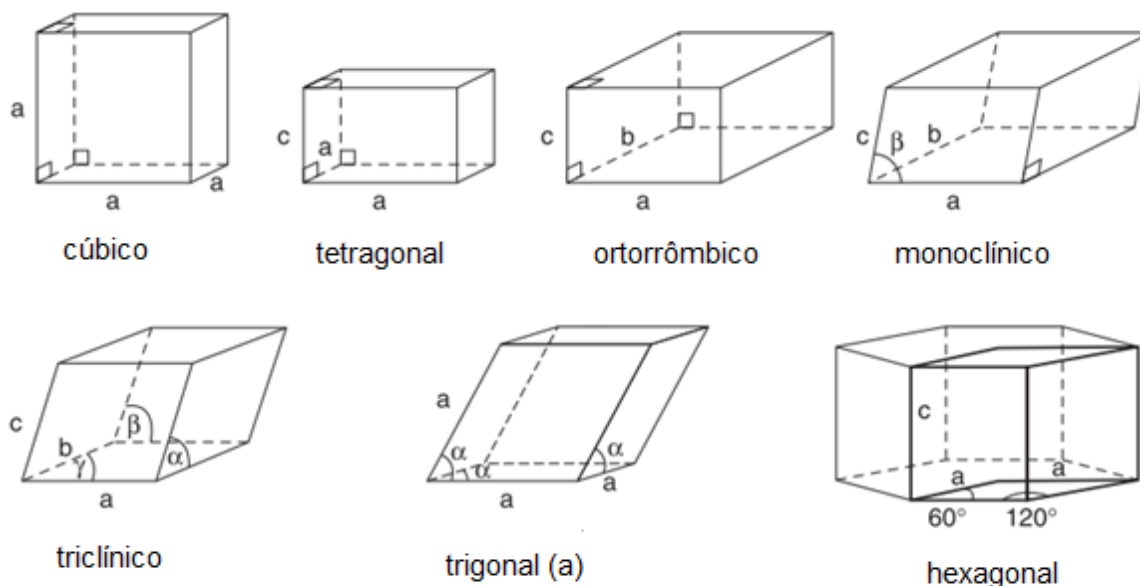
O uso de cerâmicas como capacitores dielétricos para armazenamento de energia é altamente importante para aplicações em dispositivos eletrônicos, sendo desejáveis pelo tamanho reduzido e custo, alta constante dielétrica e alta resistência à ruptura. As cerâmicas são uma alternativa para desenvolver dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho (ZHANG et al., 2015).

Para melhor compreensão do material cerâmico em estudo, deve-se saber como os átomos estão dispostos na rede cristalina. Em um material cristalino os átomos estão posicionados em um arranjo repetitivo ou periódico ao longo de grandes distâncias atômicas, essas unidades de repetição que contêm átomos, íons ou moléculas são chamadas de células unitárias (KAUFFMAN, 2000; CALLISTER, 2008).

Para isso, há uma classificação para a forma que a célula unitária da estrutura cristalina do material está organizada. Existem sete sistemas de cristais que são possíveis em estruturas tridimensionais cristalinas que são o sistema cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, trigonal (a), trigonal (b), monoclinico e triclinico (Figura 1). Elas são classificadas de acordo com parâmetros espaciais a (na direção do eixo x), b (na direção do eixo y) e c (na

direção do eixo z) e parâmetros angulares  $\gamma$  (ângulo entre a e b),  $\beta$  (ângulo entre a e c) e  $\alpha$  (ângulo entre b e c) (KITTEL, 2004).

Figura 1 – Os sete sistemas cristalinos e a forma de suas células unitárias.



Fonte: (WEST, 2014).

Para uma série de materiais com arranjos cristalográficos semelhantes ou que apresentam o mesmo grupo espacial, normalmente define-os em classes ou famílias para facilitar a compreensão e o estudo destes materiais, alguns exemplos podem ser descritos na Tabela 1. Onde A representa um cátion menor e B um cátion maior, e X representa um ânion.

Tabela 1 – Algumas classes de estruturas cristalinas.

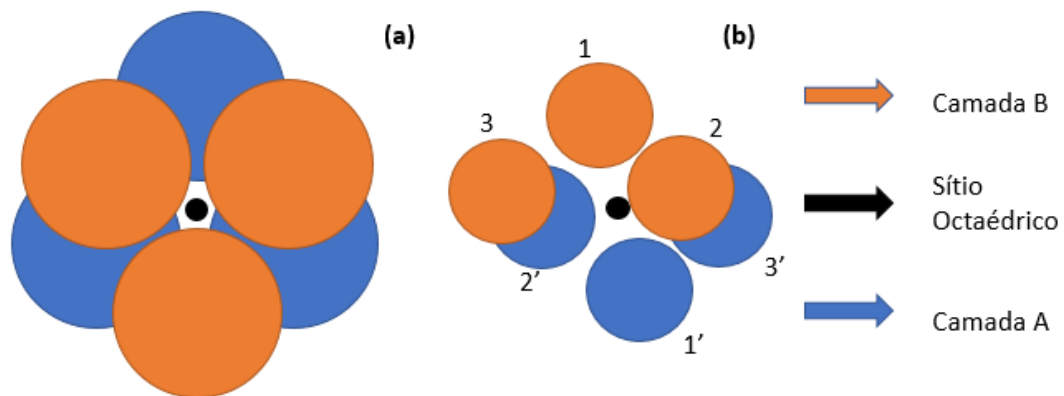
Classe	Tipo	Sistema	Sítio ocupado	Composto
Cloreto de sódio ou sal-gema	AX	Cúbico	Octaédrico	NaCl
Sulfeto de zinco ou esfarelita	AX	Cúbico	Tetraédrico	ZnS
Fluorita	AX <sub>2</sub>	Cúbico	Tetraédrico	CaF <sub>2</sub>
Rutilo	AX <sub>2</sub>	Tetragonal	1/2 Octaédrico	TiO <sub>2</sub>
Corundum	A <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Trigonal	2/3 Octaédrico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Peroviskita	ABX <sub>3</sub>	Cúbico	1/4 Octaédrico	CaTiO <sub>3</sub>
Spinel	AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	Cúbico	1/8 Tetraédrico 1/2 Octaédrico	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Fonte: Próprio autor.

## 1.2 Titanato de lítio ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ )

O composto  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  é conhecido por cristalizar no tipo da estrutura  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ , uma superestrutura ordenada derivada da estrutura sal-gema ou cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). O  $\text{NaCl}$  é uma estrutura iônica, em que o ânion é maior que os cátions em um empacotamento cúbico de ânions, com os cátions ocupando os sítios intersticiais, espaços livres existentes entre os ânions adjacentes. As estruturas do tipo sal-gema possuem todos sítios octaédricos ocupados com os cátions coordenado a 6 ânions (3 ânions em cada camada ABABAB..., mostrado na Figura 2) e não possuem sítios tetraédricos livres. A célula unitária do  $\text{NaCl}$  é cúbica e a estrutura é centrada na face, uma de  $\text{Na}^+$  e a outra de íons  $\text{Cl}^-$ . Cada íon de sódio é rodeado por seis íons de cloreto equidistantes situados nos cantos. Enquanto, a célula unitária de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  é monoclinica, de acordo com a combinação do sistema cristalino e tipo de rede, essa unidade é identificada pelos os valores dos comprimentos  $a \neq b \neq c$ , e os ângulos  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , e  $\beta \neq 90^\circ$ . Sistemas cúbicos têm comprimentos  $a = b = c$ , e os ângulos  $\alpha = \beta = \gamma$  (WEST, 2014).

Figura 2 - Esquema da organização da estrutura  $\text{NaCl}$ .



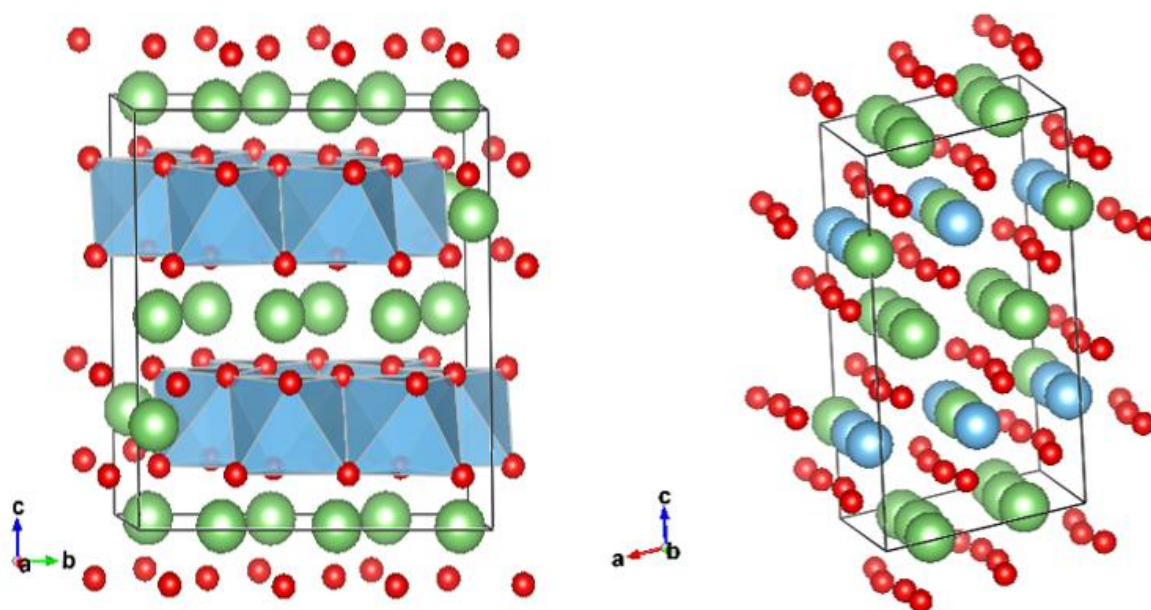
(a) Projeção por cima. (b) Representação convencional do sítio octaédrico.

Fonte: Próprio autor.

O  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  é um cristal polimorfo, apresentando mais de uma forma cristalina dependendo da temperatura submetida, inicialmente é uma estrutura cúbica ( $Fm\bar{3}m$ ), e a partir de  $300^\circ\text{C}$ , inicia-se a formação da fase monoclinica ( $C2/c$ ) conhecido como  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  e retorna a estrutura cúbica em cerca de  $1150^\circ\text{C}$ , sendo este o  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (LAUMANN et al., 2010).

A Figura 3 mostra a organização dos átomos na célula unitária do  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , uma camada com os cátions de lítio alternado com a camada de  $\text{LiTi}_2$ , com sítios de cátions  $\text{Li}^+$  e  $\text{Ti}^{4+}$  coordenando com seis átomos de oxigênio em uma estrutura octaédrica (KATAOKA et al., 2009). As esferas verdes representam os átomos de lítio, as esferas azuis são os átomos de titânio e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.

Figura 3 - Representação da célula unitária do  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .



Fonte: Próprio autor.

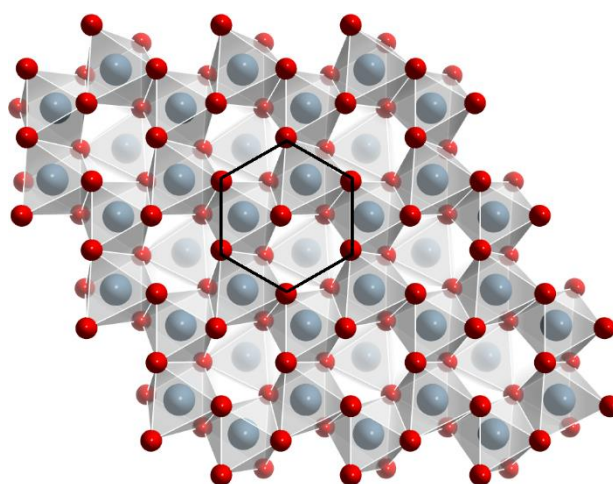
Titanato de lítio ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) apresenta boa estabilidade química no ar, resistência mecânica aceitável, baixa energia de ativação e excelentes características de liberação de trítio a temperaturas mais baixas, sendo um dos mais promissores materiais criadores (cerâmicas a base de lítio) de trítio para reator de fusão nuclear. Sua principal aplicação é como baterias de íons de lítio, comercializadas para celulares e laptops, devido à sua alta densidade de energia. As baterias de íon de lítio são uma alternativa energética para condução de veículos elétricos e veículos elétricos híbridos, e têm uma oportunidade de alto valor para ser aplicada ao armazenamento de energia elétrica (DASH et al., 2014b; WANG et al., 2014, 2017; YU et al., 2016).

A cerâmica  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  apresenta boas propriedades dielétricas, tendo possível aplicação prática para dispositivos de micro-ondas ( $\epsilon_r = 19,7 - 23,3$ ,  $\tau_f = 20 - 38$  ppm/°C), sinterizado em alta temperatura ( $\sim 1300$  °C), entretanto a volatilização do lítio torna-se um problema. (FU; LIU; MA, 2015; HU; LIU, 2015; ZUO et al., 2017).

## 1.2 Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , também chamado de alumina nas áreas de cerâmica e ciências de materiais. Corundum ( $\overline{\text{R}}3\text{c}$ ), classe à qual pertence a alumina, possui o sistema trigonal (a), os parâmetros de rede deste sistema são os comprimentos  $a = b \neq c$ , e os ângulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . As estruturas desta classe têm composição do tipo  $\text{A}_2\text{X}_3$  e possuem uma estrutura que pode ser descrita como uma matriz de átomos de oxigênio em sistema hexagonal com dois terços dos sítios octaédricos ocupados por átomos do cátion, sendo observado essa organização da estrutura na área marcada na Figura 4. A estrutura consiste em planos de íons de oxigênios empilhados em sequência (ABAB...), e nos sítios octaédricos formados nos interstícios do arranjo compacto hexagonal de ânions, entre as camadas de oxigênios estão os íons de  $\text{Al}^{3+}$  (WEST, 2014).

Figura 4 – Modelo estrutural da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum).



Fonte: Disponível em: <https://chemicalstructure.net/portfolio/ruby/>. Acesso em: 19/10/2017.

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), excelente material isolante, é amplamente utilizada como substrato e material de embalagem em eletrônica e microeletrônica. Além disso, devido à sua alta resistência ao desgaste, em conjunto com sua excelente estabilidade química e térmica, possui aplicações em capacitores de armazenamento de alta densidade de energia (YAO et al., 2017). Amplamente utilizado como substratos de micro-ondas em diferentes aplicações, como substratos, ressonadores dielétricos e antenas patch, devido à sua baixa permissividade ( $\epsilon_r \sim 10$ ) e baixa perda dielétrica ( $\text{tg}\delta \sim 10^{-4}$ ), e  $\tau_f$  valor de  $-48,9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

## 1.4 Propriedades dielétricas

As propriedades elétricas de um material cerâmico estão relacionadas em sua maior parte a fatores intrínsecos que pode ser compreendida pela formação da estrutura do material quanto a seu tamanho, composição e forma. E também, fatores extrínsecos com mudanças na rede cristalina devido a alterações na composição do material como a inserção de outra fase na matriz cerâmica principal, como resultado disso pode acontecer alterações nas interfaces entre os cristalitos e isso muitas vezes pode causar diferença nos efeitos elétricos. Logo, a estrutura cristalina da cerâmica pode influenciar nas suas propriedades dielétricas. Grande parte dos dados dielétricos estudados são obtidos através do uso de medidas elétricas onde a frequência do campo elétrico aplicado no material é variada de forma contínua. Os dados obtidos através das medidas elétricas podem ser expressos em termos de diversas grandezas físicas, tais como: capacitância, permissividade, impedância, perda dielétrica (tangente de perda), módulo, condutividade, entre outras (FILHO et al., 2017).

A resistividade elétrica e a permissividade relativa são quantidades físicas fundamentais de materiais isolantes. Enquanto a resistividade de um material quantifica sua capacidade de resistir a um fluxo de corrente elétrica, a permissividade relativa de um material expressa o quanto um campo elétrico diminui dentro do material em comparação com o vácuo, medindo a polarização do material. Assim, estas grandezas se mostram úteis para se comparar cerâmicas dielétricas (PELTONEN et al., 2018).

O alinhamento de um dipolo elétrico presente em material dielétrico irá depender da velocidade deste em acompanhar a velocidade que o campo elétrico oscila, que quanto maior a frequência de oscilação, menor será o tempo que o dipolo irá ter para que ele possa se alinhar de acordo com o campo. Alguns tipos de dipolos não conseguem se orientar ao campo elétrico devido ao tempo de oscilação ser muito curto para estes dipolos se orientarem, a este processo denomina-se relaxação dielétrica. O processo para armazenamento de energia não é 100% eficiente, parte da energia armazenada pela cerâmica é perdida e o parâmetro que quantifica este processo é a perda dielétrica (SALES, 2016).

A quantificação das propriedades dielétricas pode ser estudada por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância representadas pela impedância complexa ( $Z^*$ ), permissividade dielétrica complexa ( $\epsilon^*$ ) e módulo elétrico ( $M^*$ ). Exemplificados nas Equações 1-4. Onde  $\omega$  é a frequência angular,  $\omega = 2\pi f$ ;  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço livre;  $j = \sqrt{-1}$ ;  $R$ ,  $C$  e  $L$  são a resistência elétrica, capacitância e indutância, respectivamente.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2)$$

$$\frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M^*(\omega) = M' - jM'' \quad (3)$$

$$Z^*(\omega) = Z' - jZ'' \quad (4)$$

Os termos com (') e (") expressam a parte real e imaginária da equação complexa. E a perda dielétrica sendo a razão da parte imaginária sobre a real da permissividade dielétrica. Rescrevendo as partes real e imaginária para impedância complexa da equação 4, tem-se a relação de resistência e reatância dada pela Equação 5.

$$Z^*(\omega) = R - jX \quad (5)$$

Considerando que a reatância pode assumir características capacitivas ( $X_C$ ) ou indutivas ( $X_L$ ) mostradas nas Equações 6-7. E para  $X = 0$  a impedância são iguais a resistência, e o circuito elétrico é puramente resistivo.

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (6)$$

$$X_L = \omega L \quad (7)$$

### 1.5 Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRAs)

Tradicionalmente, os Ressonadores Dielétricos (DRs) são feitos de materiais cerâmicos com alta permissividade ( $\varepsilon_r \geq 25$ ), e por conta de suas tradicionais aplicações em circuitos de micro-ondas (cavidades ressoadoras, filtros e osciladores) os DRs foram primeiramente utilizados como dispositivo para armazenamento de energia ao invés de radiador. O estudo das DRs como antenas começou na década de 1980, podendo ser encontradas as seguintes geometrias como cilíndricas, triangular, trapezoidal. Das geometrias estudadas a cilíndrica oferece maior flexibilidade de configurações, onde a razão raio/ altura controla a frequência de ressonância ( $f_0$ ) e o fator de qualidade (Q) (SEBASTIAN, 2017; PAIVA et al., 2018).

Como um substituto promissor para antenas tradicionais de baixo ganho, as antenas ressonantes dielétricas (DRAs) são interessantes devido às suas características únicas de alta eficiência de radiação, adaptação a diferentes mecanismos de alimentação, tamanho pequeno, alterações de design de geometria e facilidade de excitação (HAO et al., 2017).

Para que o material possa ser empregado na área de telecomunicações é interessante que os materiais apresentem o menor valor possível da perda dielétrica, abaixo de  $1 \times 10^{-3}$  (CHEN et al., 2017) e baixo coeficiente de variação de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ), variando  $\pm 10$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$  (LIU; ZUO, 2018) em frequência de micro-ondas. A frequência de ressonância é determinada pelas dimensões físicas do ressonador e a constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) do material (SEBASTIAN, 2017).

Uma antena pode ser definida como uma estrutura geométrica constituída de um material que permite o movimento de cargas elétricas que, ao ser submetido a uma excitação (tensão ou corrente elétrica) produz campos eletromagnéticos (BALANIS, 2005). A DRA então transforma energia eletromagnética guiada pela linha de transformação em energia eletromagnética irradiada, e vice-versa.

A linha de transmissão que conduzirá a corrente elétrica de um ponto ao outro no circuito da antena podendo ser transmissor e receptor. Os Parâmetros-S descrevem a relação entrada-saída entre portas (ou terminais) em um sistema elétrico. Por exemplo,  $S_{12}$  representa a energia transferida pela linha de transmissão, onde a porta de entrada (2) será também a porta de saída (1) Em geral,  $S_{NM}$  representa a energia transferida da Porta M para a Porta N em uma rede multiporta (GAS, 2017).

O coeficiente de reflexão ( $\Gamma$ ) em termos de fluxo de potência pode ser determinado pela reflexão da potência incidida, representada pela Equação 8:

$$|\Gamma|^2 = \frac{P_r}{P_{in}} \quad (8)$$

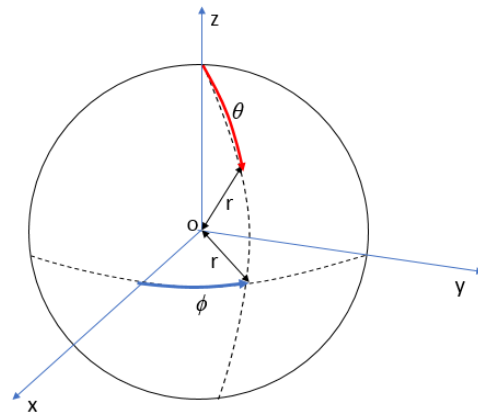
Onde  $P_R$  e  $P_{in}$  são a energia refletida e a energia incidente na porta da antena. E o coeficiente  $\Gamma$  assumirá valor mínimo de 0 (quando toda energia incidida na antena não é refletida, mas absorvida e irradiada pela antena) e valor máximo de 1 para toda energia incidida que foi refletida. Portanto, o menor valor de  $\Gamma$  especifica o melhor comportamento como uma antena em micro-ondas (GAS, 2017). Além disso, o coeficiente de reflexão pode ser expresso na escala logarítmica na base 10 pelo  $S_{11}$  (dB) pela Equação 9.



$$S_{11}(dB) = 10 \log(|\Gamma|^2) = 10 \log\left(\frac{P_r}{P_{in}}\right) \quad (9)$$

A Figura 5 representa um gráfico do campo de radiação em uma dada direção, onde  $\theta$  representa o ângulo de elevação em relação ao eixo x (planos xz e yz) e  $\phi$  representa o ângulo azimute formado no plano xy.

Figura 5 – Representação gráfica tridimensional do diagrama de radiação para coordenadas  $(\theta, \phi)$  esférica.



Fonte: Próprio autor.

Alguns parâmetros importantes da antena como Ganho, que é medido em relação a um radiador isotrópico, indicando a capacidade da antena de direcionar a potência radiada em uma dada direção  $(\theta, \phi)$ . A Diretividade (D) sendo uma medida que leva em consideração o ganho diretivo máximo, de acordo com a Equação 10.

$$D(\theta, \phi) = \frac{E_{m\acute{a}x}(\theta, \phi)}{E_{iso}(\theta, \phi)} \quad (10)$$

O Ganho (G) está relacionado com a eficiência ( $e$ ) desta potência da energia radiada pela antena, mostrado na Equação 11.

$$G(\theta, \phi) = eD(\theta, \phi) \quad (11)$$

A relação em decibel é igual a dez vezes o logaritmo de base 10 da razão entre duas quantidades de energia, no caso da antena, entre a potência radiada máxima em relação a

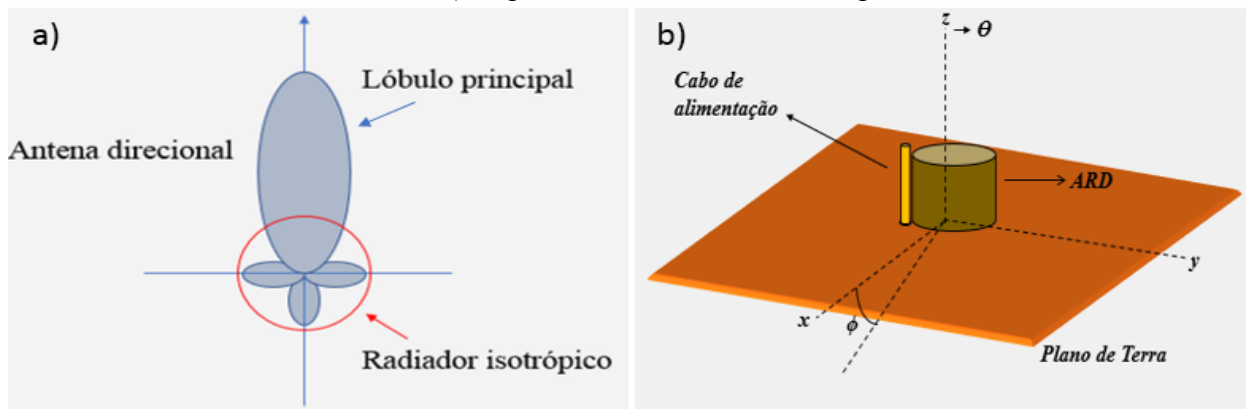
uma referência (um radiador isotrópico), expresso em dBi (decibel isotrópico), representado matematicamente nas Equações 12-13.

$$D(\text{dBi}) = 10\log D(\theta, \phi) \quad (12)$$

$$G(\text{dBi}) = 10\log G(\theta, \phi) \quad (13)$$

Para DRAs do tipo monopolo que são montadas sobre um plano de terra (Figura 6b) com o objetivo de possuir uma melhor relação frente-costa, pois o plano de terra será uma superfície refletora das ondas eletromagnéticas, sendo assim, aumentando a direcionalidade da energia irradiada (Figura 6a).

Figura 6 – a) Padrão de direcionalidade de uma antena monopolo em relação à antena de referência b) esquema de uma antena monopolo.



Fonte: próprio autor.

## 1.6 Difração de Raios-X (DRX)

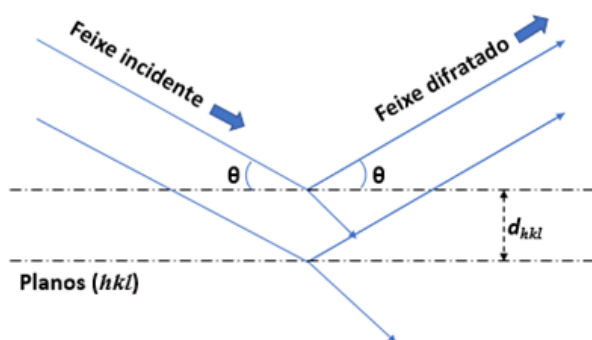
Para a determinação da estrutura cristalina de um determinado material, essa é a técnica mais utilizada pelos pesquisadores da área de ciência de materiais. O método de difração de raios-X consiste em determinar a posição angular ( $\theta$ ) dos feixes que os raios-X exibem ao serem difratados pelo retículo cristalino de um cristal. Assim, a estrutura cristalina do material é determinada a partir do padrão de difração do material (BERTIN; CAI, 2018).

A difração de raios-X é baseada no fenômeno de interferência entre duas ondas. A interferência ocorre quando duas ou mais ondas passam através da mesma região do espaço resultando em um aumento ou diminuição na amplitude total da onda. A interferência construtiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os picos de outra onda, resultando no aumento da amplitude total da onda e um aumento em sua intensidade. A

interferência destrutiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os vales de outra onda, resultando em uma diminuição na amplitude total da onda e uma redução em sua intensidade. Portanto, só é possível obter padrões de difração de camadas de átomos em um cristal se o comprimento de onda da radiação utilizada for comparável às dimensões dos átomos em um cristal, ou seja, a radiação deve ter o comprimento de onda ( $\lambda$ ) em torno de 100 picômetros (pm), que corresponde à região dos raios-x (CULLITY; STOCK, 2001).

A técnica de DRX é basicamente o resultado de dois fenômenos, o espalhamento do feixe de raios-X incidente, por todos os átomos do cristal e a interferência entre as ondas espalhada dos diferentes planos de átomos da rede cristalina. A junção desses dois fenômenos permite determinar o espalhamento entre os vários planos cristalinos, isso ocorre, pois se utiliza o ângulo entre os feixes incidentes e difratados. A relação para calcular a distância entre os planos é conhecida por lei de Bragg. A lei de Bragg é uma equação que se pode deduzi-la geometricamente, onde ela relaciona o ângulo de difração,  $2\theta$  medido no experimento entre os dois feixes, o incidente e o refratado, com o comprimento de onda dos raios-X, e também a distância interplanar  $d$ , do conjunto de planos cristalinos ( $hkl$ ) da amostra analisada (ZACHARIASEN; HILL, 1946). A Figura 7 mostra a difração de raios-X por planos paralelos de átomos.

Figura 7 - Esquema da lei de Bragg na difração de raios-X.



Fonte: Próprio autor.

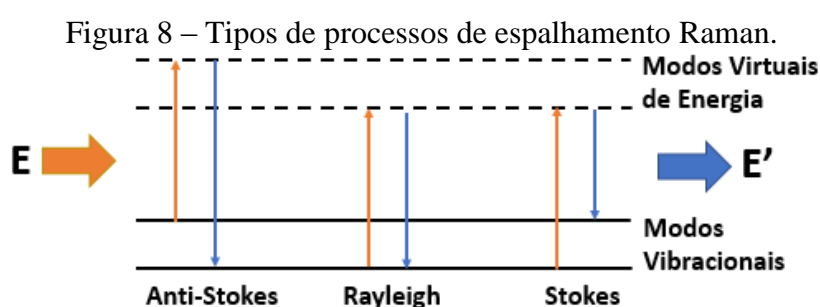
O refinamento do difratograma é uma forma que possibilita uma boa interpretação e discussão dos resultados obtidos no DRX. O refinamento é dito eficiente quando se tem uma correta identificação das fases presentes no material, e uma medida precisa. O método Rietveld é uma técnica utilizada para refinamento de estrutura e para determinação de parâmetros de rede utilizando o difratograma de raios-X. Esse método é capaz de separar picos de difração sobrepostos em um padrão de difração, refinar parâmetros de rede, refinar parâmetro de estrutura (fator de ocupação, coordenadas fracionárias e parâmetros de

deslocamento térmico), correção de orientação preferencial e determinar razões entre as fases constituintes do material de análise. Alguns fatores são importantes para avaliar se o refinamento foi efetivo (RIETVELD, 1969; BLEICHER; SASAKI; PAIVA SANTOS, 2000).

O  $R_{WP}$  (*Weighted R Profile*) é o erro residual do processo e é determinado no processo de refinamento do método dos mínimos quadrados. Para valores de  $R_{WP}$  menores do que 20% considera-se que o refinamento foi eficiente. Outro parâmetro importante para ser associado as medidas de intensidade ( $R_p$ ). Valores de  $S$  entre 1,0 e 1,6 indicam que o refinamento é satisfatório (JANSEN; SCHAEFER; WILL, 1994).

## 1.7 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma ferramenta na caracterização de materiais. Em uma definição mais simples, a Espectroscopia Raman estuda o espalhamento inelástico de energia proveniente dos níveis vibracionais presentes numa molécula. Na técnica da espectroscopia Raman se bombardeia a amostra com um feixe de laser com comprimento de onda situado na região de infravermelho, levando as moléculas afetadas a um estado excitado “virtual” que é muito instável, ao voltarem instantaneamente ao nível fundamental o espalhamento ocorrerá através de três tipos processos distintos que são fenômeno Rayleigh, fenômeno de Stokes e de anti-Stokes (Figura 8), na qual só é de interesse para uso na técnica o fenômeno de Stokes (NAKAMOTO, 2008; SILVA, 2012).



Fonte: Próprio autor.

Nesta técnica são detectadas as vibrações moleculares e cristalinas latentes, a diferença de energia entre a radiação incidente ( $E$ ) e a espalhada ( $E'$ ) corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente. Tornando-se

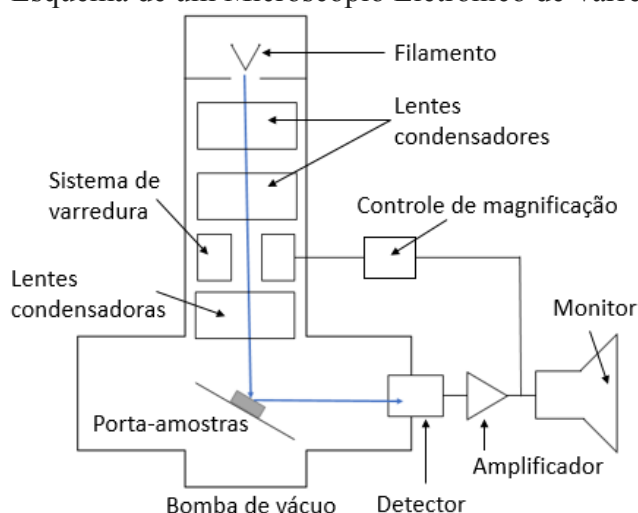
uma técnica muito útil para identificação de compostos, e também em complemento com outras técnicas (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997).

### 1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um dos mais práticos instrumentos disponíveis para a análise e observação das características microestruturais e morfológicas dos materiais sólidos com capacidade de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, cerca de 2 nm (SMART; MOORE, 2012).

No MEV ocorre uma interação entre um feixe fino de elétrons de alta energia que são emitidos termionicamente a partir de um cátodo (filamento) de tungstênio ou hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) e acelerados através de um ânodo, sendo também possível obter elétrons por efeito de emissão de campo ou (FEG - *Field Emission Gun*). O feixe de elétrons, o qual normalmente têm uma energia que vai desde as algumas centenas de 0,5 a 30 keV, é focalizado por uma ou duas lentes condensadoras, em um feixe com um ponto focal muito fino, com tamanho variando de 0,4 a 0,5 nm. Este feixe passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio. A varredura realizada na superfície da amostra onde parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retro espalhados (com características da composição do material), ou de elétrons secundários, estes formam imagens com informação da morfologia da superfície da amostra (GOLDSTEIN et al., 2003), semelhante à Figura 8.

Figura 9 – Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: Próprio autor.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Caracterizar as propriedades elétricas em radiofrequência e micro-ondas da fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e dos novos compósitos de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  adicionado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a cerâmica  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e as adições com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Estudar as propriedades elétricas da cerâmica na região de radiofrequência;
- Verificar os efeitos da adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas propriedades elétricas da cerâmica;
- Analisar as propriedades elétricas da cerâmica e dos compósitos na região de micro-ondas;
- Simular o comportamento dos materiais obtidos como uma antena ressoadora dielétrica.

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Reagentes Utilizados

- Carbonato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), Aldrich (99% de pureza);
- Óxido de Titânio (IV) - anatase ( $\text{TiO}_2$ ), Aldrich (99,8% de pureza);
- Óxido de Alumínio Puríssimo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Vetec (99,99% de pureza).

#### 3.2 Preparação da cerâmica $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (LT)

O processo de síntese do LT foi realizado através da reação no estado sólido, na qual os reagentes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  foram medidos em quantidades estequiométricas. Esses óxidos foram misturados em recipientes de poliacetal, com esferas de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) para que fossem moídos pelo período de 4 horas (8 etapas de 30 minutos com intervalos de 15 minutos entre as etapas de rotação).

O moinho utilizado na etapa de moagem foi do tipo planetário da marca Fritsch modelo Pulverisette 6, com velocidade de rotação de 360 rpm. A reação de formação do LT segue abaixo na Equação 14:



Após a etapa de moagem, o material obtido é calcinado a  $850^\circ\text{C}$  por 4 horas, em forno resistivo, e operando taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 3.3 Obtenção das Peças Cerâmicas

Para a obtenção das peças cerâmicas foram inseridas quantidades do LT calcinado em um molde metálico, para peças pequenas (discos) e peças maiores. Em seguida, usando uma prensa uniaxial foi aplicada uma pressão de 68,51 MPa durante 5 minutos para que o material assumisse a forma geométrica de um disco cerâmico. Também se repetiu este procedimento de obtenção das peças para as misturas de LT com alumina, nas proporções em massa de 5%, 10%, 15% e 20% de alumina na composição do compósito, que serão chamados de LTA5, LTA10, LTA15 e LTA20, respectivamente. Os corpos verdes obtidos foram então

levados ao forno resistivo para serem sinterizados a 1000°C por 2 horas, sendo retirados quando o forno atingiu a temperatura ambiente (Figura 10).

Figura 10 – Peças cerâmicas sinterizadas a 1000 °C.



Fonte: Próprio autor.

### 3.4 Caracterização estrutural e morfológica

#### 3.4.1 Difração de Raios-X

As medidas de Difração de Raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Novos Materiais (LACANM) na Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), empregando difratômetro de raios-X emite radiação  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda = 0,154$  nm). O equipamento trabalha sob corrente de 40 mA e tensão de aceleração de 40 kV na geometria de Bragg Brentano. Essas medidas de difração foram realizadas em temperatura ambiente, na faixa angular  $2\theta$  de 15° - 70°.

Após a obtenção das medidas de DRX, usou-se o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* para obtenção das microfichas, que foram utilizadas de forma comparativa para identificar as possíveis fases presentes nas amostras sintetizadas. O refinamento de Rietveld foi realizado utilizando o *software General Structure Analysis System (GSAS)*.

#### 3.4.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia – LEVM, no Departamento de Física da UFC. Para análise das amostras foi utilizado um espectrômetro Raman modelo LabRAM Jobin-Yvon



HORIBA, equipado com um dispositivo de carga acoplada (charge-coupled device-CCD) resfriada com nitrogênio líquido. O feixe de laser (excitação em 785 nm) foi focalizado na superfície da amostra utilizando uma lente de microscópio OLYMPUS 20x e abertura numérica de 0,75 formando uma área focal de aproximadamente  $4 \mu\text{m}^2$  sobre a superfície da amostra. Os espectros do Raman foram gerados em uma faixa na região de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

### ***3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura***

As micrografias das superfícies da amostra LT foram realizadas na Central Analítica, localizado no Departamento de Física – UFC. As amostras foram recobertas por fina camada de ouro pulverizado. O microscópio eletrônico, Quanta – FEG FEI, operou com um grupo de elétrons primários a 30 keV utilizando o detector para elétrons secundários.

## **3.5 Caracterização Dielétrica**

### ***3.5.1 Medidas em Radiofrequência (RF)***

Medidas elétricas na região de radiofrequência foram obtidas para verificar as propriedades elétricas do LT e a influência da adição de alumina em sua composição. Para realização das medidas, os discos cerâmicos foram utilizados. Os discos tiveram ambos os lados pintados por tinta condutora de prata para uso como capacitor. As medidas dielétricas foram realizadas pelo método Espectroscopia de Impedância Complexa utilizando um analisador de impedância modelo Solartron 1260 na região de 1 Hz a 1 MHz na faixa de temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $440 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de se realizar as medidas de permissividade, capacitância, perda dielétrica, impedância real e imaginária, e condutividade.

Usou-se um controlador eletrônico digital, interligado a um forno, e acoplada ao analisador. Com o estudo com a variação de temperatura, pode-se obter propriedades como a energia de ativação ( $E_a$ ) pela relação de Arrhenius, de acordo com a Equação 15.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (15)$$

Na qual,  $\sigma$  e  $\sigma_0$  – Condutividade elétrica e condutividade elétrica inicial, respectivamente;  $Ea$  - Energia de ativação;  $k$  - Constante de Boltzmann;  $T$  - Temperatura absoluta.

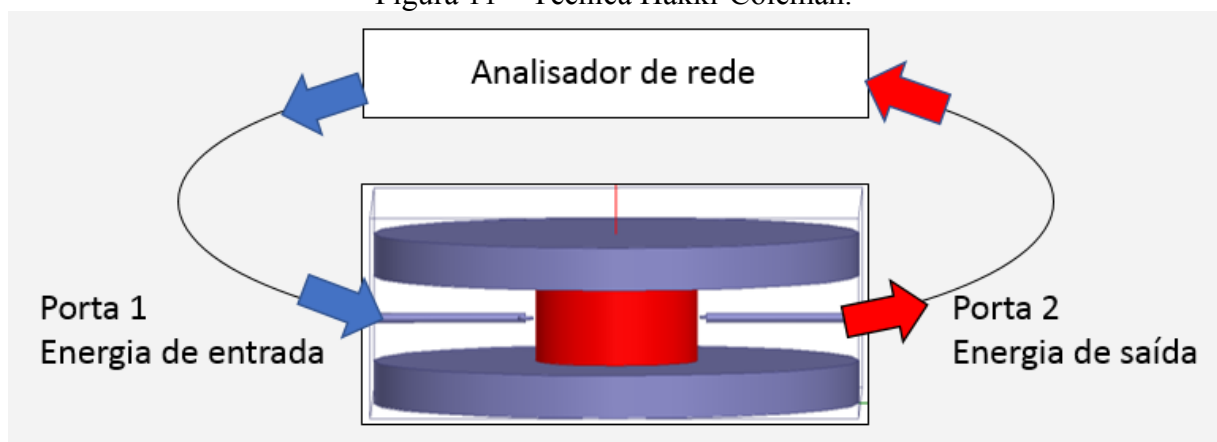
Através da capacitância é possível obter o coeficiente de variação da capacitância com a variação da temperatura (TCC), mostrada na Equação 16. Em que  $C_{T1}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_1$  (30 °C) e  $C_{T2}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_2$  (100 °C).

$$TCC = \frac{C_{T2} - C_{T1}}{C_{T1}(T_2 - T_1)} * 10^6 \text{ (ppm. } ^\circ\text{C}^{-1}) \quad (16)$$

### 3.5.2 Medidas em Micro-ondas

A exploração das propriedades dielétricas em micro-ondas, assim como também a experimentação do material como uma DRA, teve o auxílio de um analisador de rede Agilent N5230A, com faixa de frequência que vai de 10 MHz a 13 GHz, munido de dois cabos coaxiais conectados aos respectivos “*probes*” de transmissão e recepção. Pela técnica Hakki-Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960; COURTNEY, 1970), modelo 300C Courtney Ressonator da Damaskos, Inc (Figura 11). Obteve-se os valores de constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ), da tangente de perda dielétrica ( $\text{tg}\delta$ ) e do fator de qualidade (Q) foram obtidos da frequência de ressonância do modo  $\text{TE}_{011}$ , utilizando-se o *Software Courtney* da Damaskos, Inc.

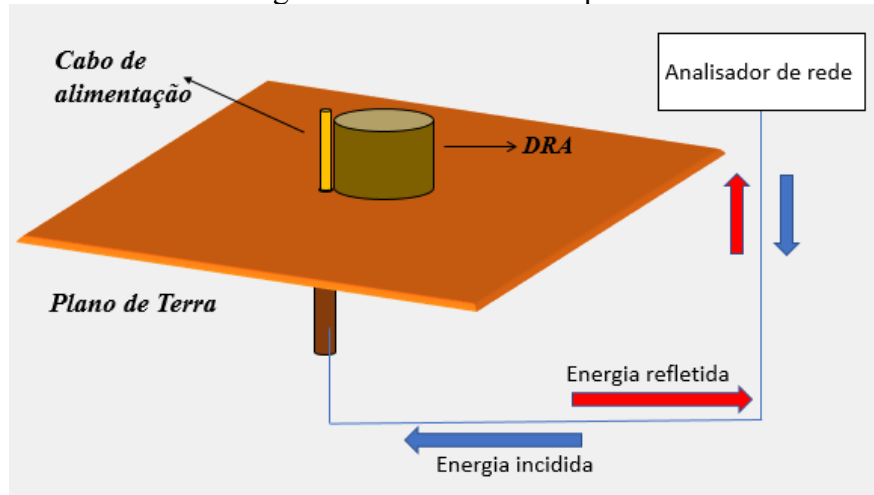
Figura 11 – Técnica Hakki-Coleman.



Fonte: Próprio autor.

No analisador rede Agilent N5230A foi usado a técnica do monopolo (Figura 12) para obtenção da impedância e perda de retorno. A obtenção destes dados é retirada pelo coeficiente de reflexão “ $S_{11}$ ” no modo ressonante  $HE_{01\delta}$ .

Figura 12 – Técnica monopolo.



Fonte: Próprio autor.

Foi-se também obtido o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ). A DR foi submetida à variação de temperatura, observando a alteração de sua frequência de ressonância. Assim, o  $\tau_f$  é obtido em frequência na região de micro-ondas pelo método SFS (Silva-Fernandes-Sombra), usando o modo  $HE_{01\delta}$  (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012). Utilizou-se uma variação de temperatura 30°C à 80°C. A técnica é mostrada na Figura 13.

Figura 13 – Método SFS.



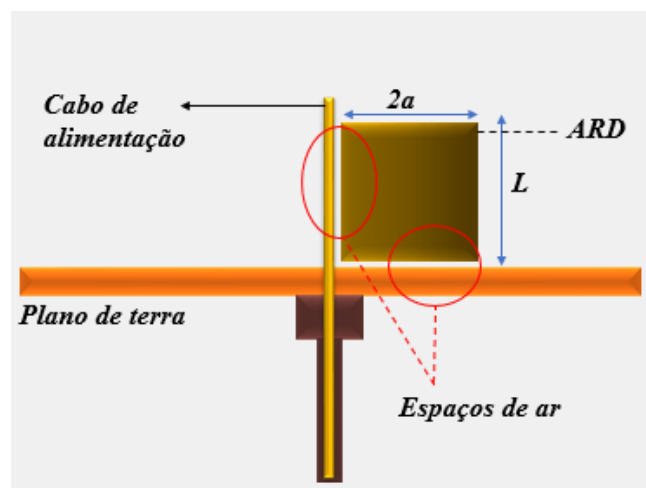
Fonte: Próprio autor.

### 3.5.3 Simulação numérica

Os dados experimentais obtidos nos procedimentos em micro-ondas foram simulados através do programa HFSS (*High Frequency Structure Simulator*), desenvolvido pela ANSYS Inc.

O cilindro cerâmico fabricado foi testado como antena de ressonador dielétrico. A Figura 14 mostra esquematicamente a antena ressoadora dielétrica cilíndrica utilizada na simulação, que consiste em um cilindro cerâmico, com raio ( $a$ ) e altura ( $L$ ) acima de um plano de terra e alimentado lateralmente por uma sonda coaxial (Morais *et al.*, 2017), considerando também a presença de espaços de ar devido as irregularidades das superfícies do cilindro cerâmico.

Figura 14 – Esquema do modelo de antena ressoadora cilíndrica.



Fonte: Próprio autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização estrutural e morfológica

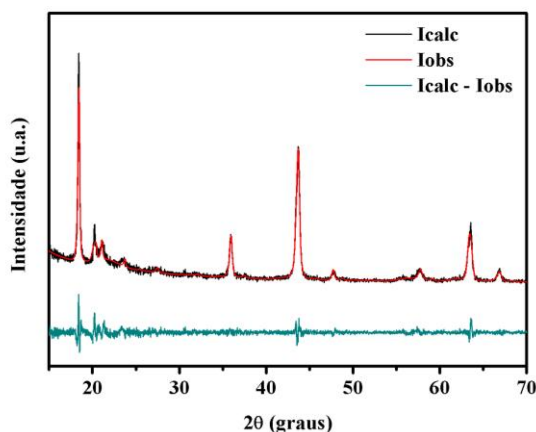
As técnicas de caracterização do LT e dos compósitos foram divididas quanto a estrutura por DRX. Para auxiliar e confirmar a identificação da fase, também se obteve os dados da espectroscopia vibracional Raman. E quanto a morfologia, a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 4.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

A caracterização estrutural da fase pura LT é necessária para assegurar que a fase desejada é a que está sendo estudada. Já a caracterização estrutural nos compósitos, revelar as duas fases presentes na mistura, se houve possíveis reações entre estas e o aparecimento de fases secundárias.

O intuito da calcinação do LT em 850°C foi a obtenção da fase  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, monoclinica. O difratograma obtido do LT foi identificada pelo difratograma (ICSD – 257005). A fase foi confirmada pelo método de Rietveld como uma estrutura monoclinica (grupo espacial - C2 / c) usando o programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 1994) e apresentou dados estatísticos satisfatórios com valores de Rwp = 13,11 %, Rp = 9,76 % e S = 1,28 (BLEICHER; SASAKI; PAIVA SANTOS, 2000), e densidade de 3,43 g/cm<sup>3</sup>. O difratograma é observado na Figura 15.

Figura 15 – Gráfico do difratograma refinado de LT.

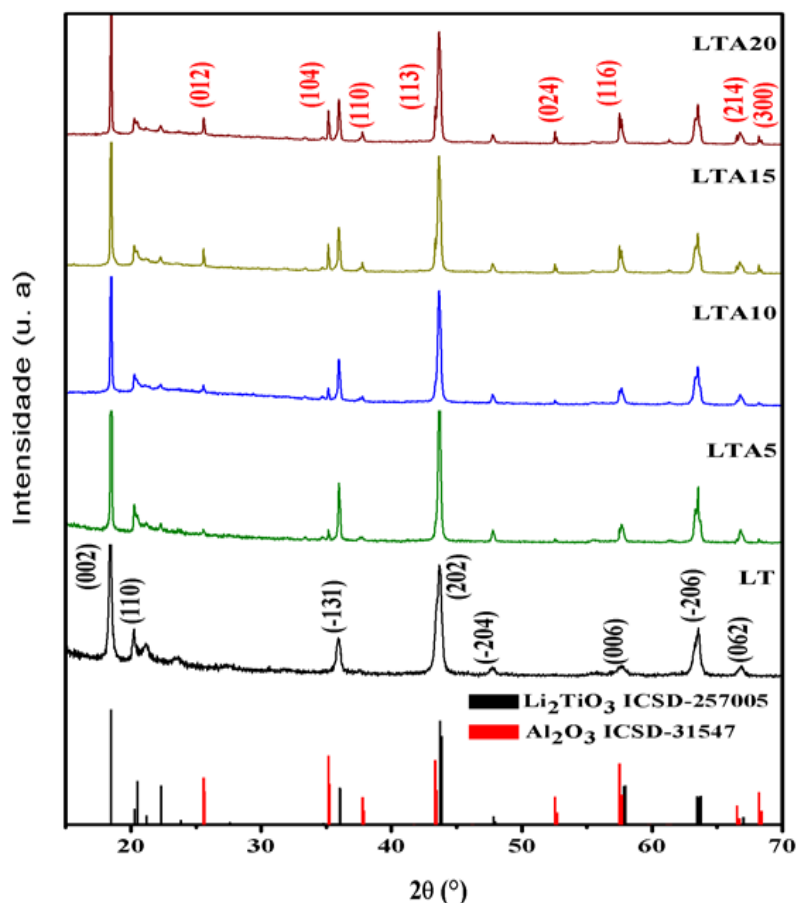


Fonte: Autor próprio.

Os dados dos parâmetros de rede revelaram que as dimensões e ângulos da célula foram  $a = 5,0616 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,7709 \text{ \AA}$  e  $c = 9,7302 \text{ \AA}$ , e ângulos de  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100,146^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$  e volume de célula de  $425,22 \text{ \AA}^3$ .

A Figura 16 é constituída pelos difratogramas pertencentes aos pós obtidos da sinterização da mistura de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$ . Para a identificação da  $\alpha$ -alumina se usou a ficha cristalográfica ICSD: 31547. No compósito LTA20, os picos da alumina podem ser melhores observados, tendo em vista que o LTA20 é o compósito que possui maior composição, com 20% de alumina na mistura. Também se observa que visualmente não houve reação entre as duas fases, sendo possível distinguir os picos referentes a ambas as fases.

Figura 16 - Gráficos comparativos entre os difratogramas dos compósitos obtidos experimentalmente e os padrões do  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Próprio autor.

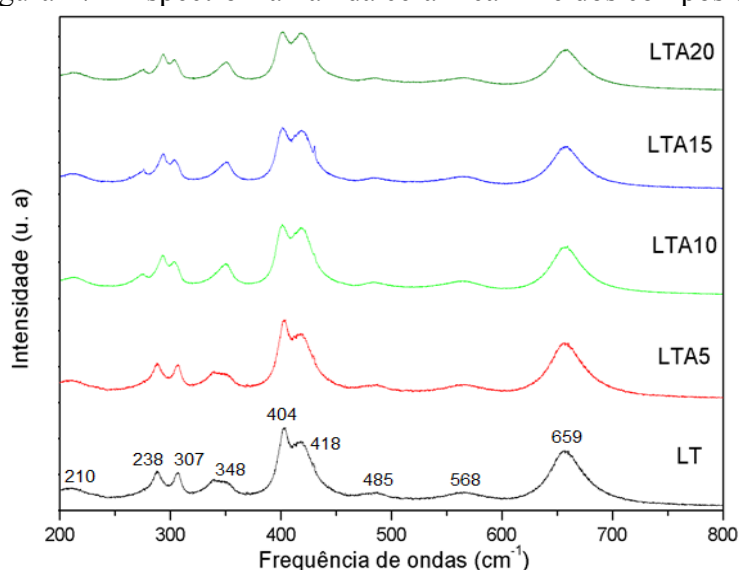
#### 4.1.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 17 é observado as bandas do espectro obtidas de todas as amostras, são observadas cerca de nove bandas em uma faixa de frequência de  $200$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Pode-se

concluir que o resultado está concordante com os valores encontrados nos trabalhos de Bian e Dong (2011) e Lin (2017), com seus resultados mostrados na Tabela 2.

Na amostra LTA5 não é observado uma mudança significativa em comparação a fase LT. Nos demais compósitos observou-se a predominância do perfil do espectro com aumento de intensidade de algumas bandas, com o pico em  $348\text{ cm}^{-1}$  melhor definido em LTA10, LTA15 e LTA20 e o surgimento de um pico em  $274,82\text{ cm}^{-1}$ , este novo pico observado no espectro surge devido a defeitos estequiométricos na rede do  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Figura 17 – Espectro Raman da cerâmica LT e dos compósitos.



Fonte: Autor próprio.

Os espectros vibracionais do LT estão atribuídos as vibrações nas ligações de Li-O e Ti-O. Picos na região  $700\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  em amostra do titanato de lítio são vibrações de Ti-O nos sítios octaédricos de  $\text{TiO}_6$ . Há um pico em  $658.86\text{ cm}^{-1}$  que é identificado como uma vibração de estiramento simétrica ( $\nu_s$ ) de Ti-O do grupo  $\text{TiO}_6$ . Além destes, também são atribuídos para vibrações de flexão ( $\delta$ ) O-Ti-O e de estiramento ( $\nu$ ) Ti-O, os modos  $292,73$  e  $418\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para as vibrações de estiramento de Li-O são atribuídas os picos entre  $250$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , os picos  $341,13\text{ cm}^{-1}$  e  $301,75\text{ cm}^{-1}$  estão associados às vibrações de estiramentos de Li-O e flexão de O-Li-O, repectivamente (LIN *et al.*, 2017).

Não é possível visualizar as bandas vibracionais pertencentes a alumina, pois seu espectro vibracional só é observado acima de  $1200\text{ cm}^{-1}$  (PÉREZ; ESTEVE-TÉBAR, 2004).

Na Tabela 2, os picos que estão identificados com vibrações de estiramentos e flexões de ligações de Li-O e Ti-O, apresentam valores aproximados, enquanto os picos encontrados no trabalho de Bian e Dong (2011) não são atribuídas às bandas, em relação ao

tipo de vibração dos ligantes, e os valores estão mais deslocados para maiores frequências, provavelmente devido ao método diferente de síntese.

Tabela 2 – Valores comparados das bandas vibracionais de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  encontrado na literatura com os valores experimentais obtidos.

Tipo de Ligação	Frequência vibracional na literatura ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência vibracional observada ( $\text{cm}^{-1}$ )
-	225*	209,44
$\delta$ O-Ti-O	292,73	288,39
$\delta$ O-Li-O	301,75	307,04
$\nu$ Li-O	341,13	348,81
-	416*	404,16
$\nu$ Ti-O	418	417,74
-	495*	485,12
-	574*	567,62
$\nu_s$ Ti-O	658,86	658,61

\*No trabalho de Bian e Dong (2011) estes valores foram relatados, mas não foram identificados.

Fonte: Autor próprio.

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas foram analisadas através de micrografias das superfícies obtidas pelo MEV. As microestruturas de todas as amostras revelam grãos de tamanhos variados com contornos definidos, indicando a natureza policristalina do material.

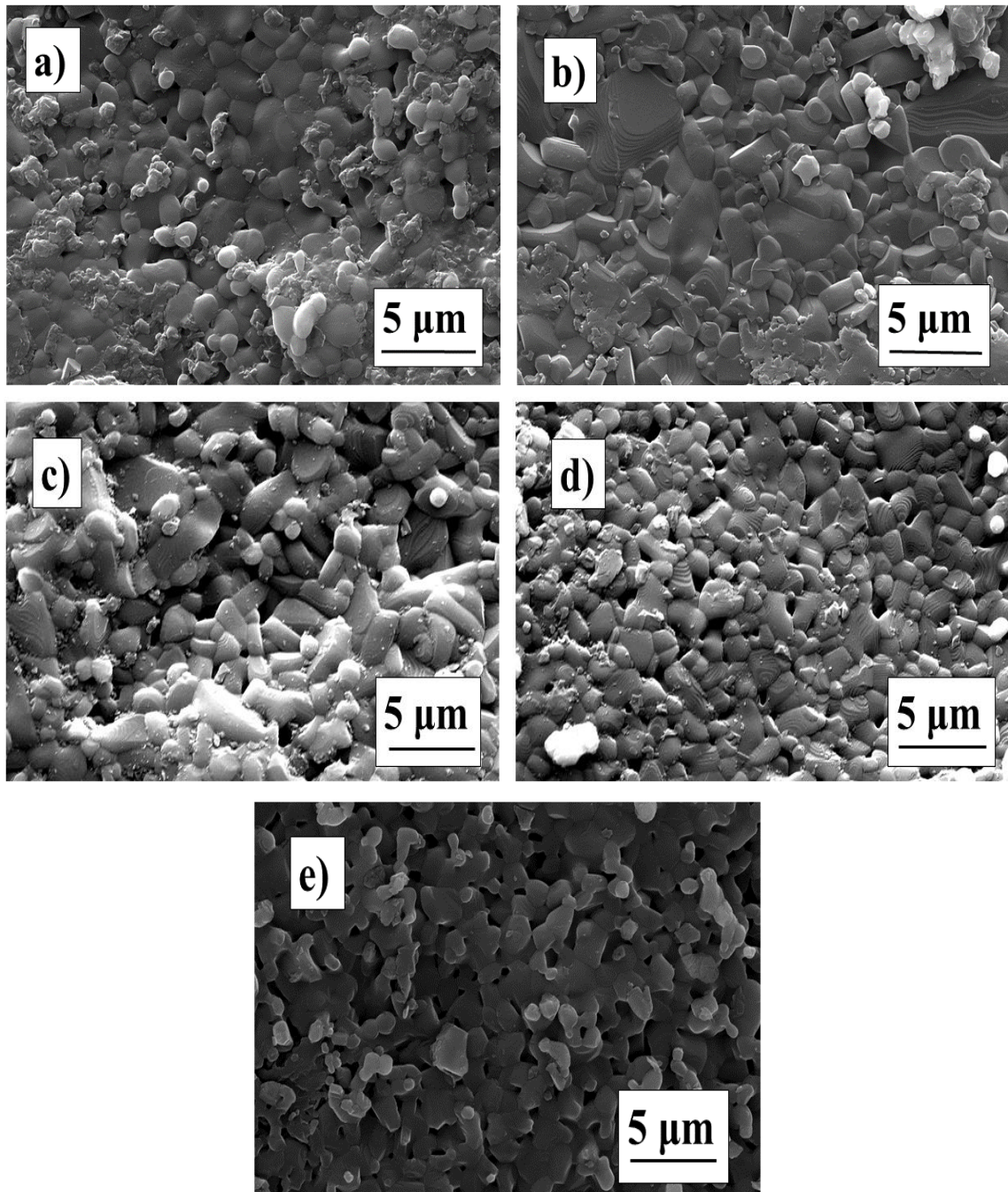
A Figura 18 apresenta a micrografia das amostras LT, LTA5, LTA10, LTA15 e LTA20. A superfície das amostras são porosas e os grãos variam entre 1 – 5  $\mu\text{m}$ . Nessas micrografias, é notável que LT e LTA5 (Figura 18a-b) mostram maior densificação em comparação com os outros compósitos (Figura 18c-d) que podem ser explicados pela densidade relativa dos materiais sinterizados.

A densidade de todos os compósitos apresentou valores mais baixos do que LT, um comportamento que era esperado, considerando que a alumina apresenta uma temperatura de sinterização (1550 °C) superior se comparado com a temperatura utilizada no processo de sinterização dos compósitos (1000 °C) (ZUO et al., 2017).



Em geral, as cerâmicas apresentaram uma densidade relativa ( $\rho_r$ ) inferior a 80 %, indicando baixa eficiência de sinterização com adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1000 °C. A Tabela 3 mostra a densidade relativa com comportamento inverso com aumento da concentração (% em massa) de alumina, onde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não atuou como o auxiliar de sinterização, com os compósitos LTA15 e LTA20 com os valores mais baixos de densidades relativas ( $0,7 > \rho_r > 0,6$ ).

Figura 18 – Microscopia da superfície das amostras LT (a), LTA5 (b), LTA10 (c), LTA15 (d) e LTA20 (e).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3 – Densidades experimental e relativa de todas as amostras.

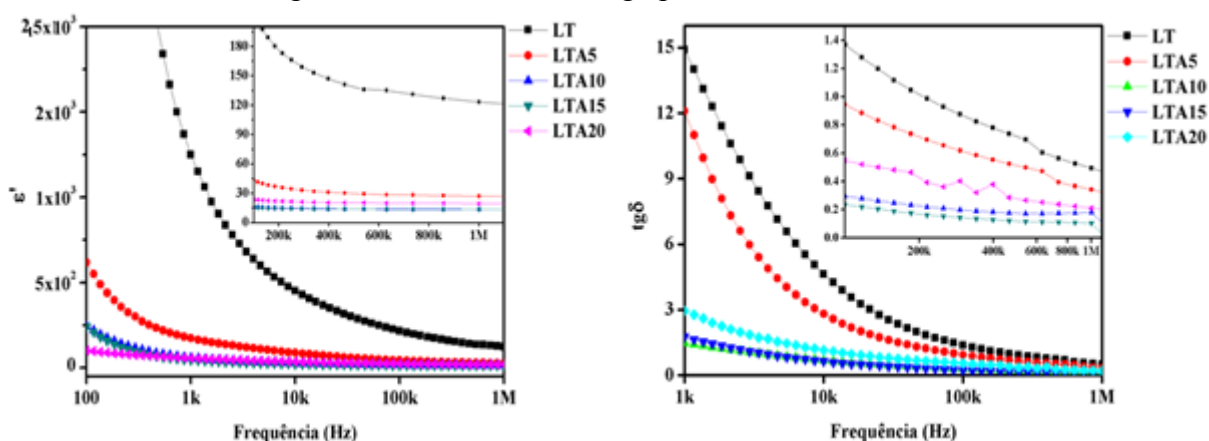
Amostras	$\rho$ (g cm <sup>-1</sup> ) experimental	$\rho_r$
LT	2,70	0,79
LTA5	2,56	0,74
LTA10	2,49	0,72
LTA15	2,42	0,69
LTA20	2,31	0,66

Fonte: Próprio autor.

## 4.2 Caracterização Dielétrica

### 4.2.1 Medidas em radiofrequência

A análise em radiofrequência da fase LT e dos LTAs, na faixa de 1 Hz-1 MHz, permitiu caracterizar as propriedades elétricas do material. Na Figura 19 é possível visualizar a comparação entre as amostras em temperatura ambiente onde se percebe a diferença entre o LT e os demais compósitos. Na faixa de 100 Hz – 1 kHz, o LT possui valores de permissividade ( $\epsilon'$ ) acima de  $2 \times 10^3$ , e acima de 100 entre 100 kHz – 1 MHz. Então, observa-se um decréscimo significativo por causa do efeito da adição da alumina, pois possui baixa permissividade, variando entre valores da ordem de  $10^3$  e  $10^4$  em baixa frequência devido a polarização das cargas espaciais próximas aos eletrodos. Para perda dielétrica ( $\tan \delta$ ), em temperatura ambiente, os materiais apresentaram valores altos de perda variando na faixa de frequência de 1 kHz – 1 MHz de 15 até 0,2, aproximadamente.

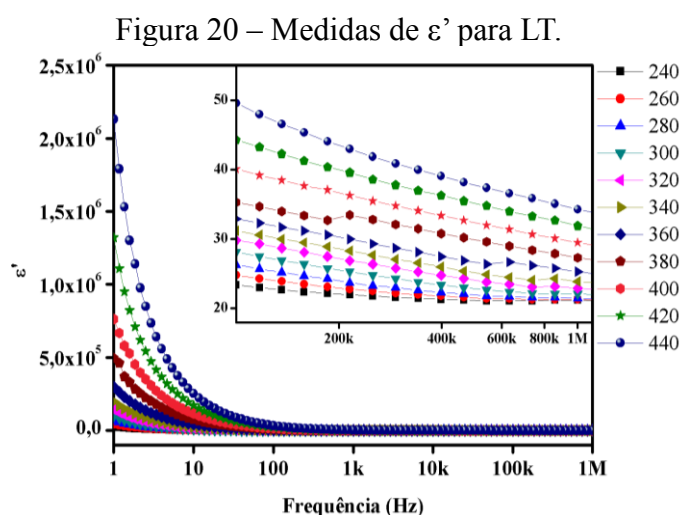
Figura 19 – Valores de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  para todas as amostras.

Fonte: próprio autor.

Para representar as características obtidas, selecionou-se a faixa de temperatura que variou de 240 – 440 °C para melhor estudo. Esta faixa de temperatura foi a escolhida devido a higroscopicidade do material, na qual as curvas obtidas acima de 200 °C tiveram o melhor perfil a serem visualizadas.

O comportamento observado na Figura 20 mostra que a permissividade dielétrica cai bruscamente em baixa frequência (1 – 100 Hz) em todas as faixas de temperatura, sendo em 440°C, a queda de  $2,1 \times 10^6$  para  $3,31 \times 10^4$  nos valores da permissividade. Esta alta permissividade é ocasionada principalmente pela polarização das cargas espaciais conduzidas e acumuladas próximas dos eletrodos. O acúmulo destas cargas provocam distorção do campo elétrico elevando a permissividade do dielétrico (ROBERT; KOWALSKI; GOMES, 2008).

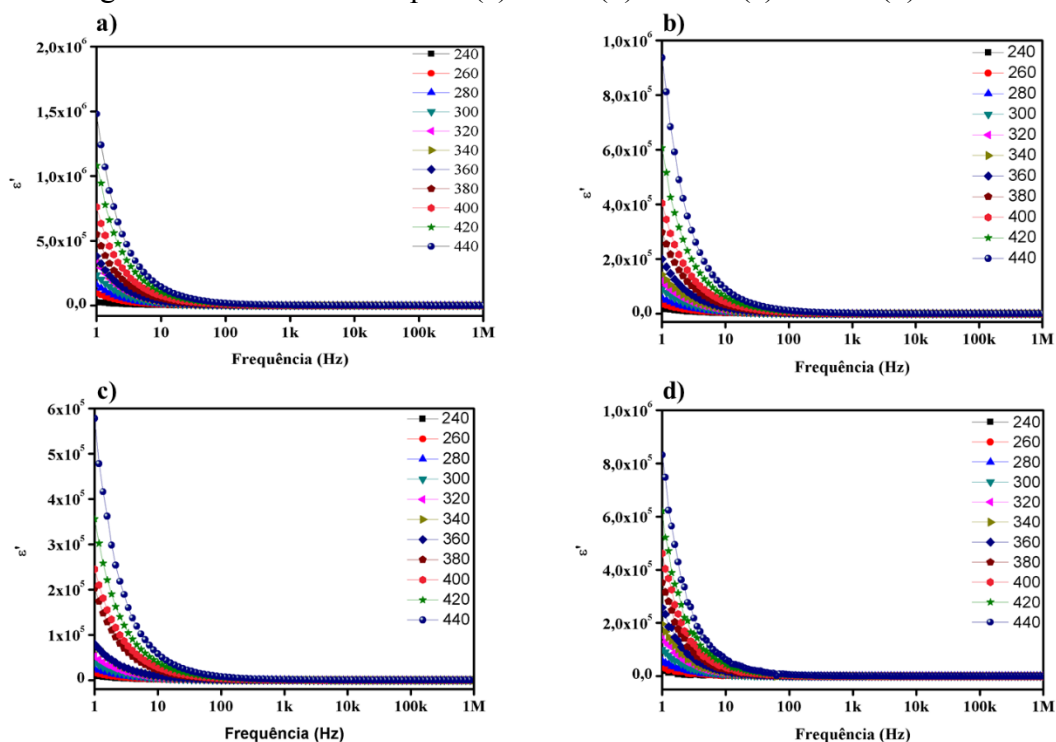
E em maiores frequências todas as faixas de temperatura apresentam baixa variação de permissividade, entre 100 kHz – 1 MHz variando o  $\epsilon'$  de 80 a 30, respectivamente. Valores de  $\epsilon'$  em alta frequência tendem a variar pouco devido aos dipolos que não sofrem efeito da polarização por não terem tempo em se rearranjarem, diferente quando submetidos a frequência menores em que os dipolos possuem tempo suficiente para se organizarem de acordo com o campo elétrico sofrendo polarização (QUAN et al., 2017). Com o aumento da frequência do campo elétrico aplicado, a polarização dos dipolos não ocorre com a mesma eficiência do que em frequências menores provocando pequena variação da permissividade. Então, a permissividade passa a depender principalmente da temperatura, podendo ser observado essa dependência na Figura 20. Onde na faixa de 100 kHz – 1 MHz as temperaturas menores apresentam comportamento com pouquíssima variação da permissividade (23,4 – 21,5 em 240 °C), enquanto em 440 °C essa diferença aumenta ( $\epsilon' = 49,6 - 39,4$ ).



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 21, de forma geral, a permissividade das peças cerâmicas adicionadas de alumina possui valores inferiores se comparados a matriz principal e possuíram comportamento semelhante a fase principal, com elevada permissividade em baixa frequência seguido do decréscimo brusco entre 1 Hz – 100 Hz. Na faixa de 100 kHz – 1 MHz se observa a baixa variação dos valores entre 50 e 20.

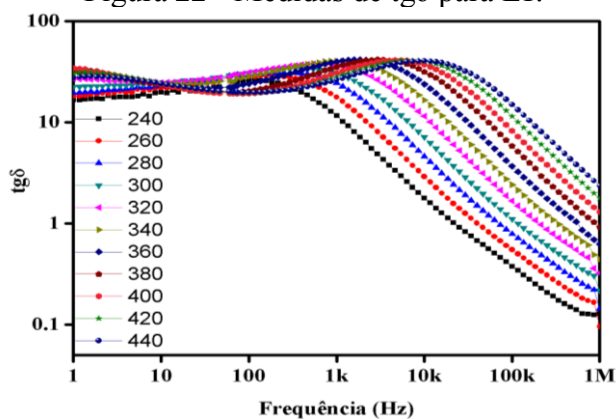
Figura 21 - Medidas de  $\epsilon'$  para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.



Fonte: próprio autor.

A perda dielétrica tende a acompanhar o comportamento da permissividade, onde em baixa frequência apresenta maior perda do que em alta frequência (Figura 22).

Figura 22 - Medidas de  $\tan\delta$  para LT.



Fonte: Próprio autor.

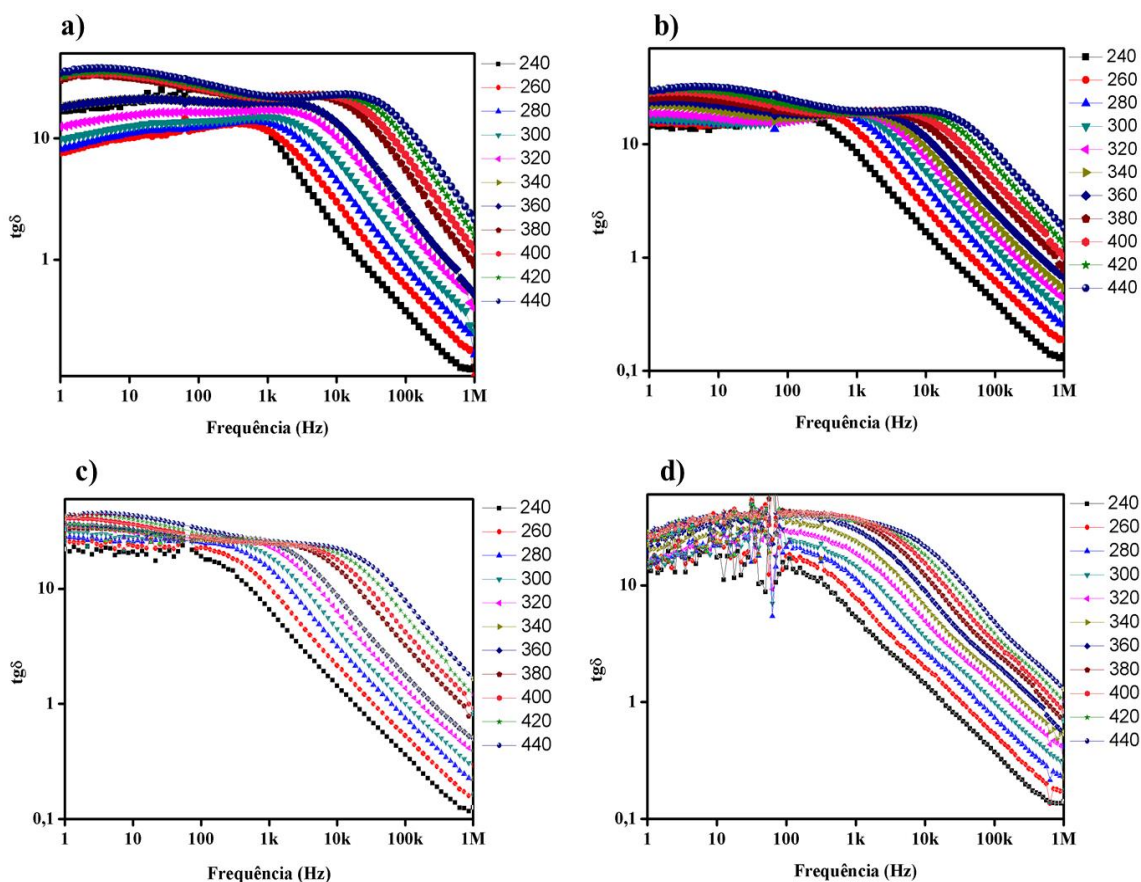


Em baixa frequência é possível observar uma oscilação da perda, sendo na faixa de 1 a 100 Hz corresponde a perda de dissipação derivado do transporte de cargas nas interfaces com o eletrodo. E o pico de perda na frequência próxima de 10 kHz mostra a quebra da barreira de energia com a diminuição de transportadores de carga nos limites de grão e tendo uma diminuição da perda como consequência (LI; CHEN; WANG, 2017).

Observa-se que na faixa de 10kHz a 1MHz todas as faixas de temperatura possuem um comportamento quase que linear. Nesta faixa de frequência, tem-se com o aumento de temperatura, também o aumento da perda dielétrica, e com o aumento da frequência há um decréscimo de seus valores, podendo ser mensurado que em 440 °C a  $\text{tg}\delta$  variou de 40 a 2, e em faixas de temperaturas menores a perda é menor que 1, na qual  $\epsilon''$  passa a ter valores menores que  $\epsilon'$ .

Para os valores de  $\text{tg}\delta$  variando a alumina na composição não houve mudanças tão representativas, seguindo um perfil semelhante a fase LT (Figura 23).

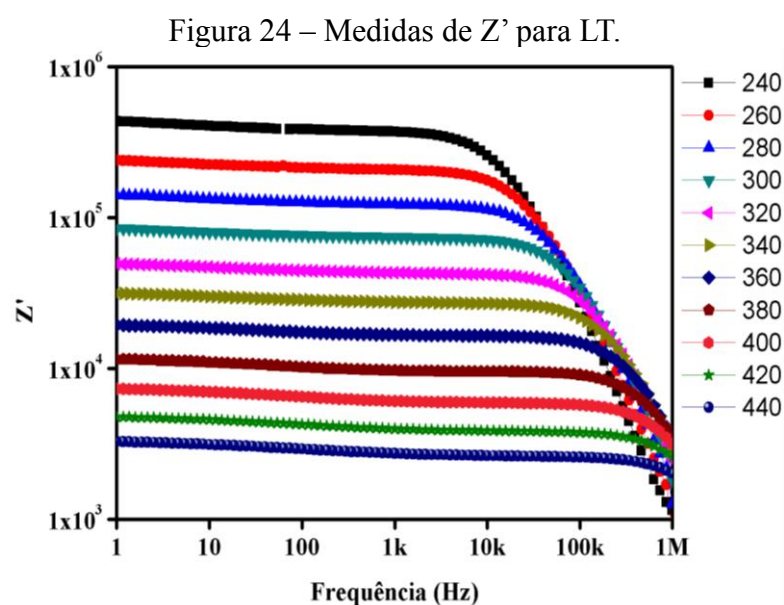
Figura 23 - Medidas de  $\text{tg}\delta$  para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 mostra a variação da parte real da impedância ( $Z'$ ) pela frequência em diferentes temperaturas. Observa-se que  $Z'$  diminui com o aumento da temperatura, típico de materiais isolantes.

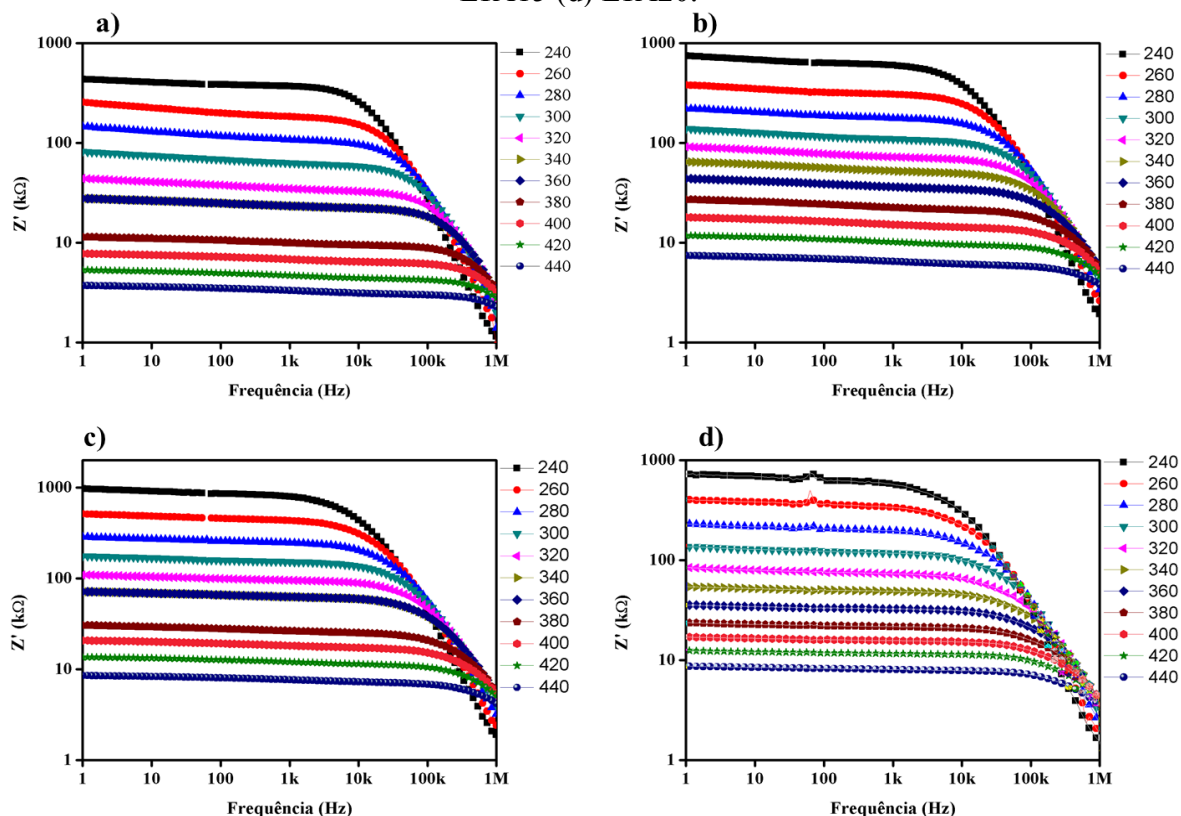
De acordo com o modelo de Maxwell-Wagner, a estrutura dielétrica do material tem duas camadas: grãos condutores e limites de grãos isolantes. No processo de transporte, os portadores de carga são mais ativos nos limites de grãos em frequências mais baixas, mas em maiores frequências, os elétrons são ativos nos grãos condutores, ocorrendo a diminuição da resistência depois de 10 kHz (PUROHIT; PADHEE; CHOUDHARY, 2017).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 25 mostra a variação da parte real ( $Z'$ ) pela frequência em diferentes temperaturas com variação da composição de alumina nos compósitos LTA. Nos compósitos LTA, devido a adição de alumina, observa-se valores maiores de resistência elétrica comparados ao LT.

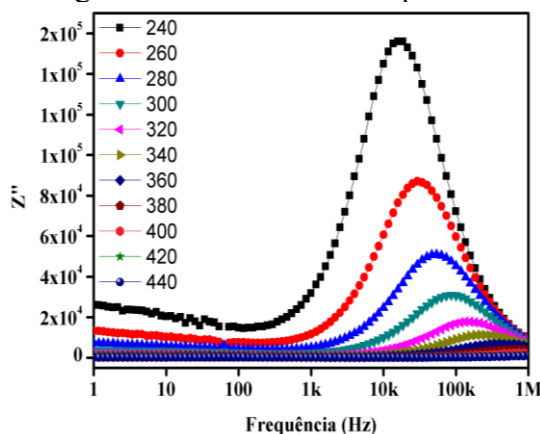
Figura 25- Medidas da parte real da impedância complexa para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 26 mostra  $Z''$  pela frequência em diferentes temperaturas se observa que em determinadas frequências a impedância imaginária atinge um pico máximo. Estes picos tendem a cair e se deslocarem para maiores frequências com o aumento da temperatura, representando o tempo de relaxamento e indicando que o aumento de temperatura diminui o tempo. Concluindo que o fenômeno de relaxação elétrica é dependente da temperatura em um material.

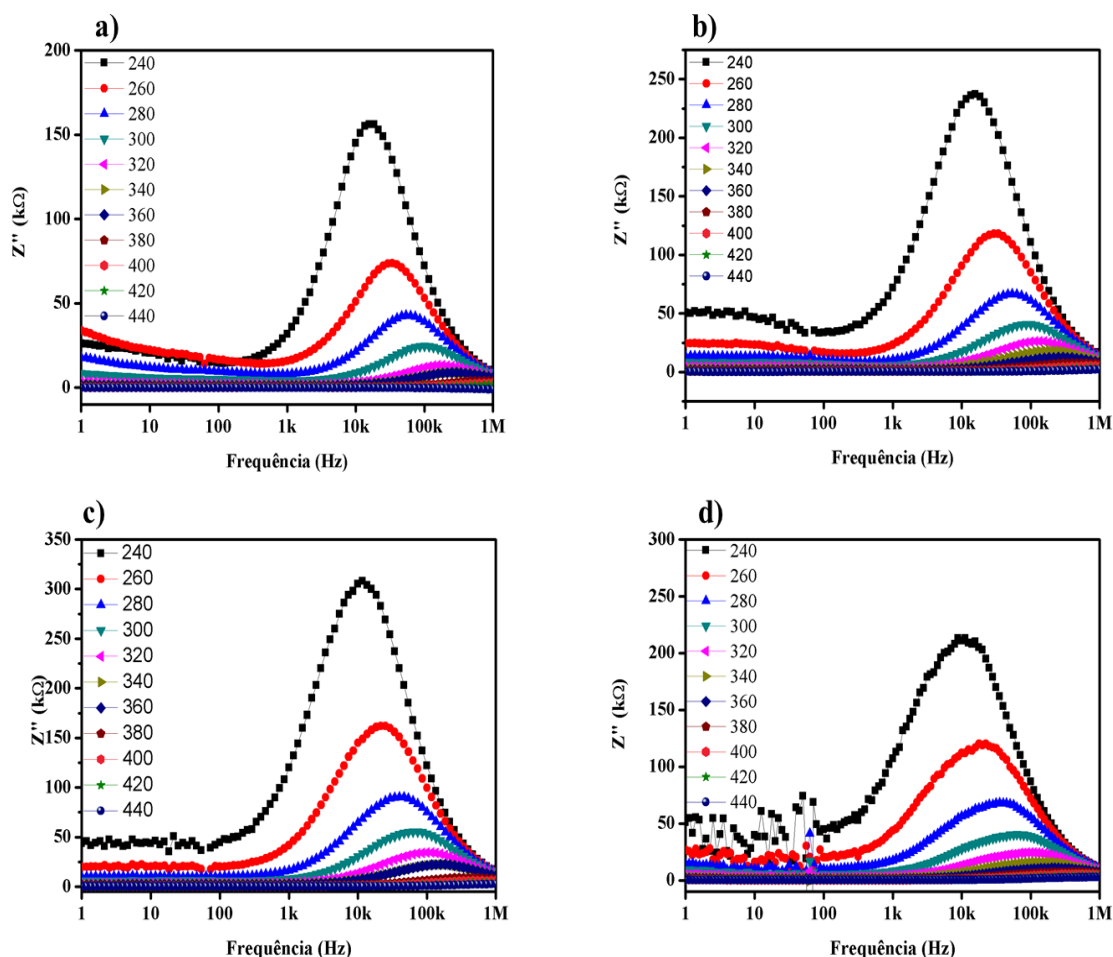
Figura 26 – Medidas de  $Z''$  para LT.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 27 mostra a variação da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) pela frequência em diferentes temperaturas dos compósitos LTA.

Figura 27 - Medidas da parte imaginária da impedância complexa para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.

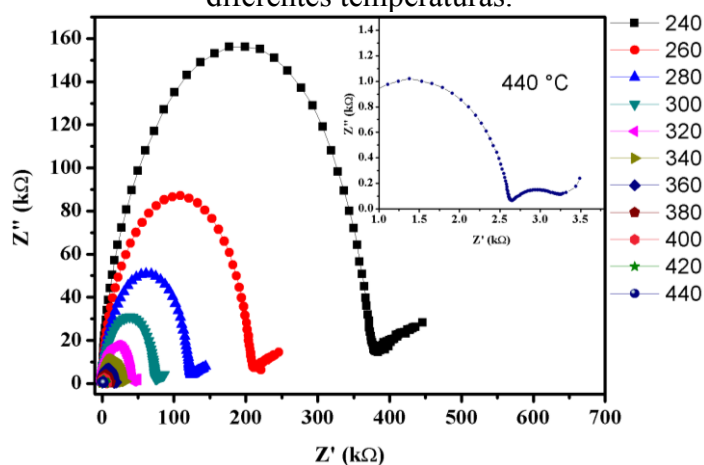


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 28, é possível identificar os efeitos de grão e contorno de grão, quando existem dois semicírculos resultantes das curvas da função  $-Z''$  versus  $Z'$ . O primeiro semicírculo é associado à região de alta frequência e representa o efeito do grão. O segundo semicírculo é associado a baixas frequências e representa o efeito do contorno de grão (fenômeno de condução). O efeito do contorno de grão torna-se melhor definido à medida que a temperatura aumenta. No canto direito da Figura 28 é possível visualizar o segundo semicírculo medido em 440°C. A redução da impedância é causada pelo aumento da temperatura que resulta em uma melhor difusão iônica. Defeitos como vacâncias de oxigênio, não-estequiometria e impurezas, e microestrutura como grão e limite de grão desempenham um papel significativo no processo de difusão de íons  $\text{Li}^+$  em  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (TRIPATHI et al., 2017).



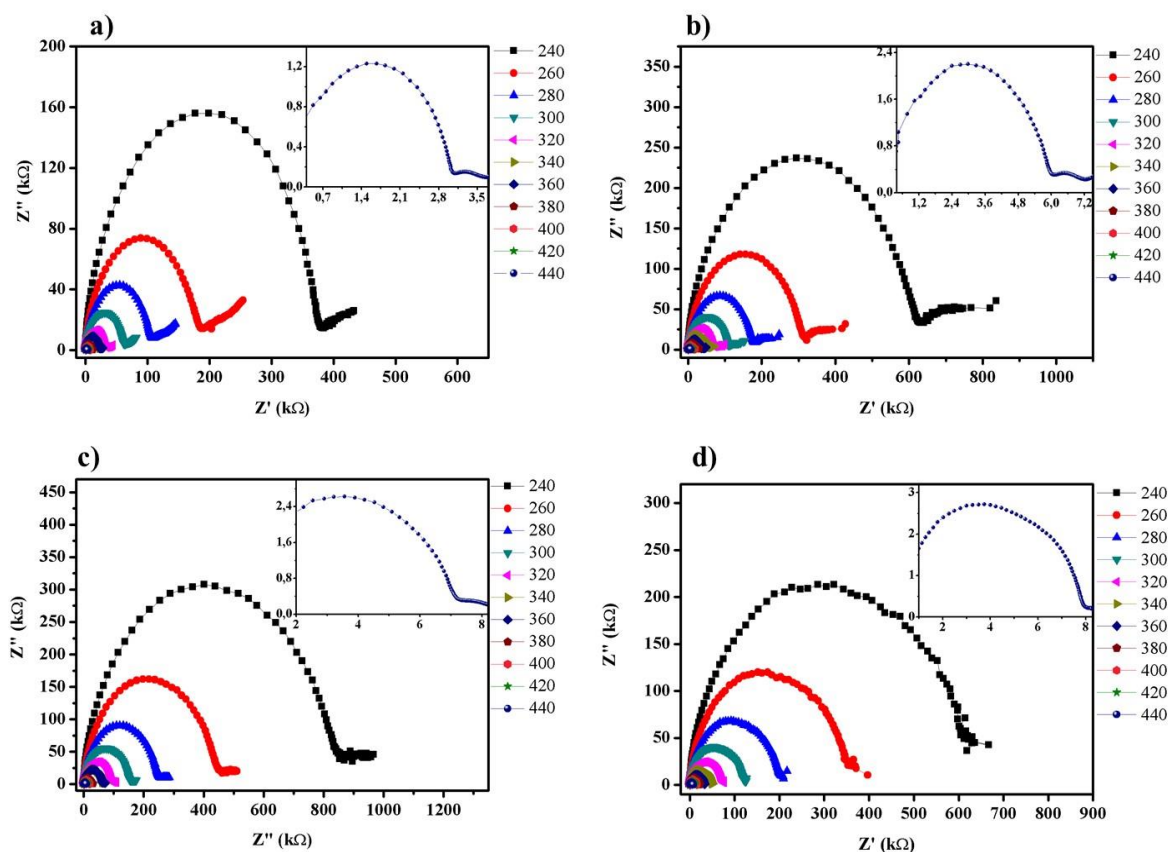
Figura 28 – Variação da parte imaginária pelo real da impedância ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) em diferentes temperaturas.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 mostra a variação da parte imaginária pelo real da impedância ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) pela frequência em diferentes temperaturas de todos os compósitos. O comportamento do efeito de grão e contorno de grão de LT e dos compósitos LTA serão melhores discutidos nas simulações numéricas dos diagramas de Nyquist (tópico 4.2.1.1).

Figura 29 - Medidas de  $Z'$  versus  $Z''$  para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.

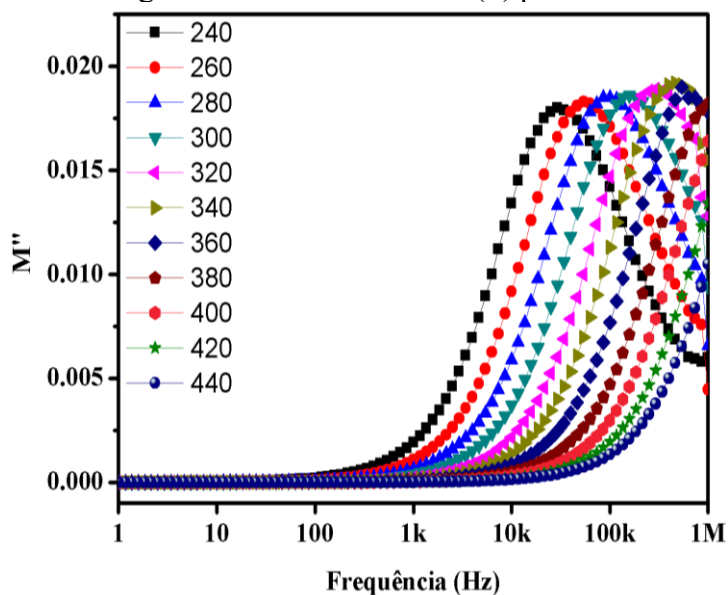


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 30, os valores de  $M''$  em função da frequência e da temperatura apresentam picos de relaxação em todas as temperaturas. O padrão formado pelos picos fornece informações quanto ao processo de transporte dos portadores de carga, tais como, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência. A presença de pico de relaxamento do lado de frequência mais elevada representa a possibilidade de que íons estejam espacialmente confinados em poços potenciais fazendo movimentos localizados no interior do grão (DASH et al., 2014b).

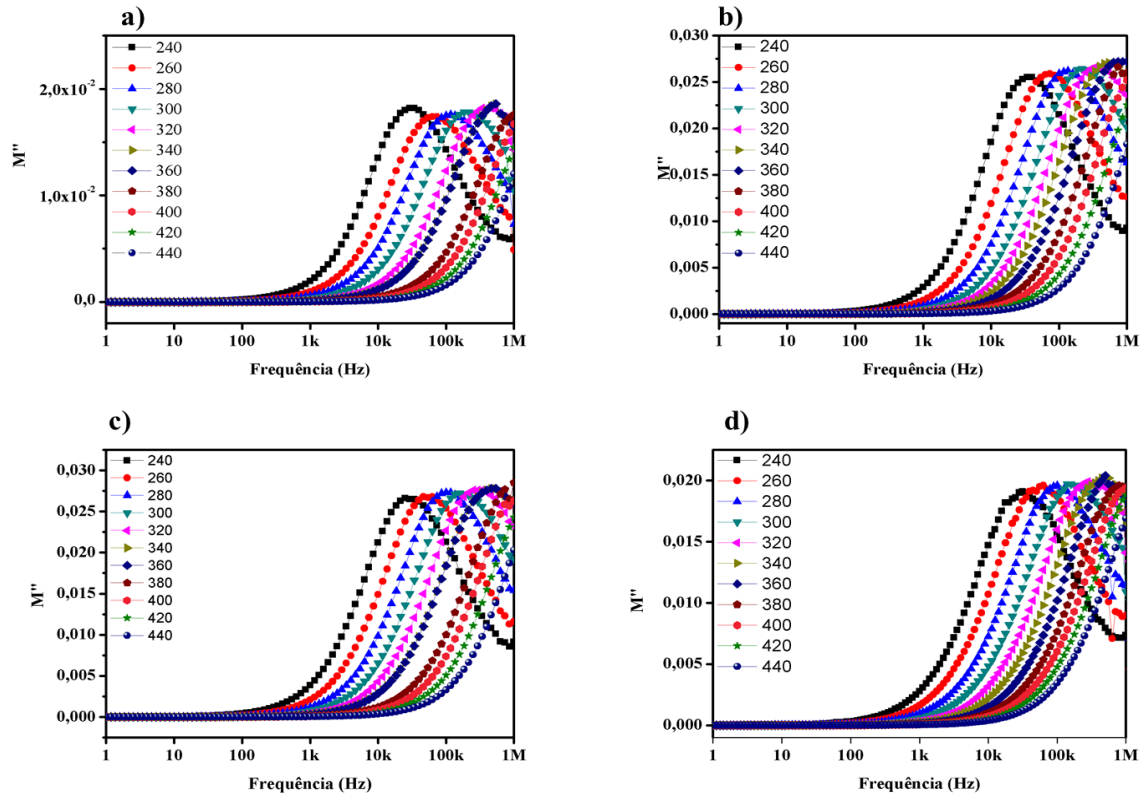
O espectro do módulo elétrico imaginário dos compósitos LTA (Figura 31) apresenta comportamento semelhante ao LT, com um intenso pico do máximo de  $M''$  ( $M''_{\max}$ ) que separa a região de frequências abaixo do  $M''_{\max}$  determinando o intervalo em que os portadores de carga são móveis em longas distâncias (limites de grão) e passa a ser móveis em distâncias curtas (grão) em frequências acima do  $M''_{\max}$ . A região onde o pico ocorre é indicativa da transição desta mobilidade dos portadores de carga (OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 30 – Medidas de  $M''$  (b) para LT.



Fonte: Próprio autor.

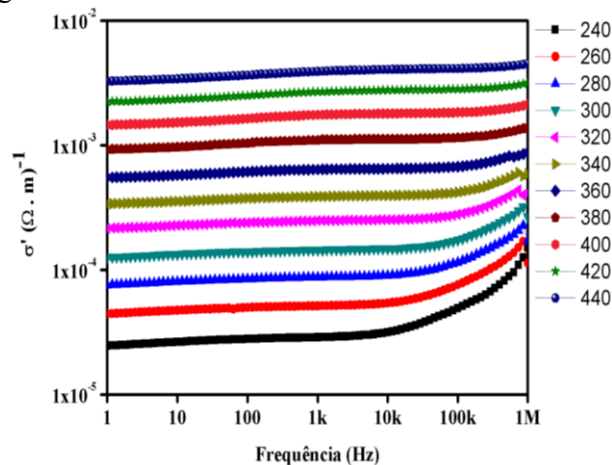
Figura 31 - Medidas da parte imaginária do módulo complexo para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.



Fonte: Próprio autor.

Os gráficos da condutividade observados na Figura 32 confirmam o aumento da condutividade com o aumento da temperatura, já observados nos gráficos de impedância, devido a maior mobilidade das cargas. Este comportamento também observado no módulo dielétrico na dependência da temperatura, exercendo condução elétrica (transporte de carga) do sistema investigado.

Figura 32 - Medidas de condutividade elétrica de LT.

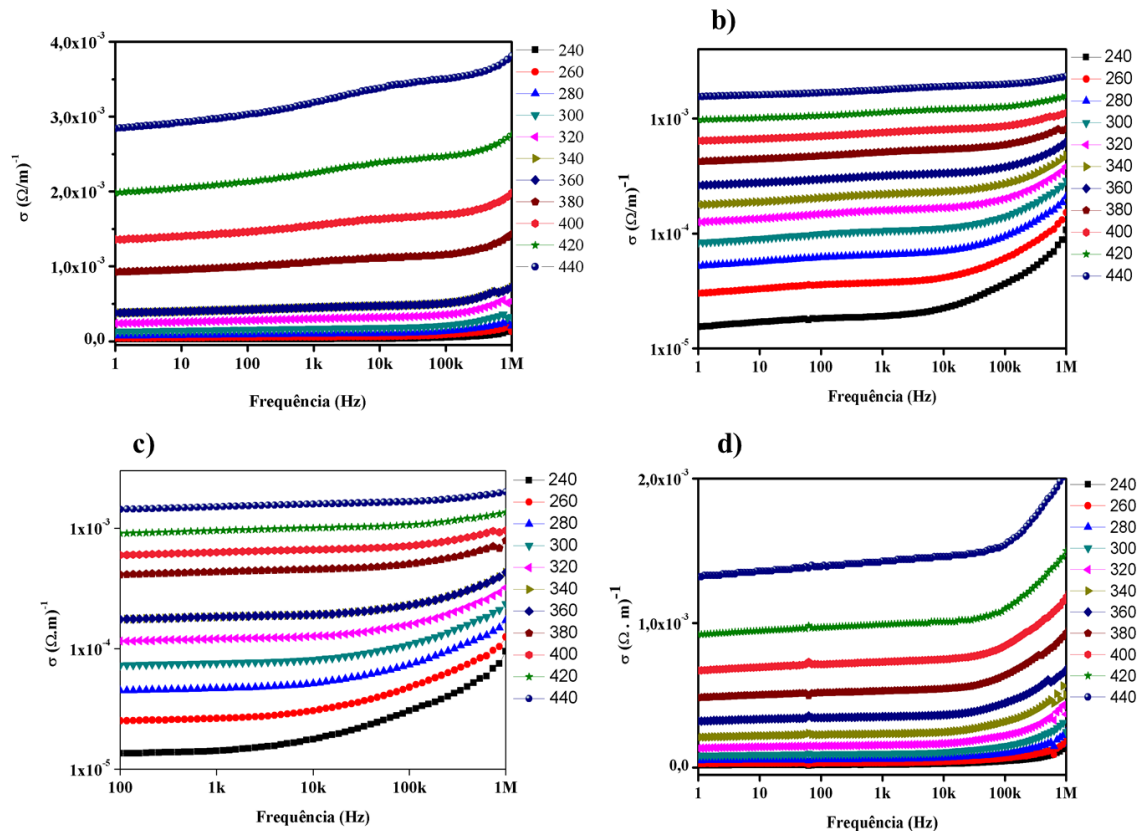


Fonte: Próprio autor.

A Figura 33 mostra a variação da condutividade elétrica de todos compósitos pela frequência em diferentes temperaturas. Em comparação a fase LT que apresenta maior condutividade, os compósitos apresentam um leve decréscimo da condutividade devido a diminuição de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  na composição geral do material pela adição de alumina.

Os picos dielétricos do  $M''$  (Figura 30-31) se deslocam para temperaturas mais altas com frequência crescente, indicando um processo ativado termicamente, portanto, a energia de ativação pode ser deduzida a partir dessas mudanças pela relação de Arrhenius, visto na Equação 15 (LI et al., 2015). Sendo assim, utilizou-se a frequência dos picos do  $M''_{\text{max}}$  e o valor da condutividade  $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$  em 1 Hz na faixa de 180-340 °C de todas as amostras para se obter a energia de ativação do sistema.

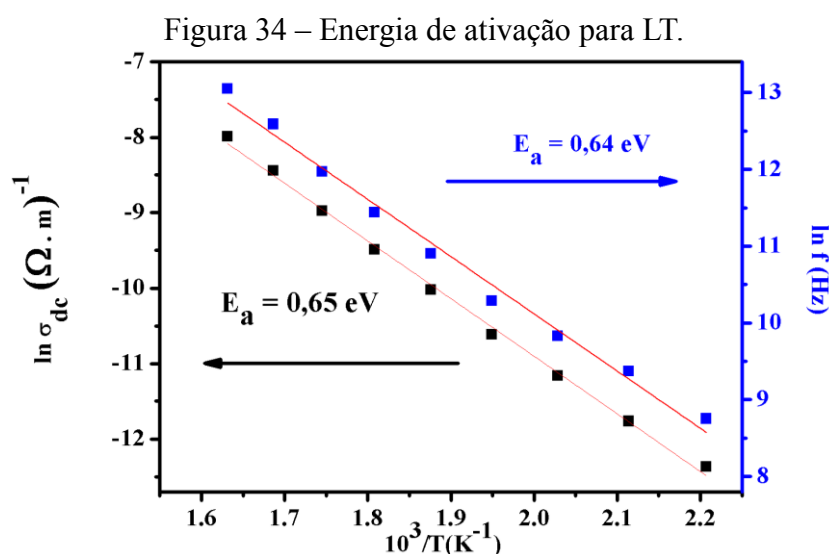
Figura 33 - Medidas de condutividade elétrica para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.



Fonte: Próprio autor.

A energia de ativação (Figura 34) encontrada através da equação de Arrhenius na mesma faixa de temperatura para condutividade DC e frequência do módulo elétrico imaginário foram 0,65 eV e 0,64 eV, respectivamente. Os valores próximos de ambas energias são formados pelo mesmo mecanismo de condução. A condutividade do LT deve-se aos íons  $\text{Li}^+$ , e como já mencionado, a difusão desses íons ocorrem devido aos defeitos presentes na

cerâmica. Além das vacâncias de íons  $O^{2-}$  ou  $Li^+$  existentes na rede, defeitos como os do tipo Frenkel (formação de uma lacuna catiônica e migração de um cátion para um interstício) também influencia a condutividade iônica, que ocorrem pelo deslocamento dos cátions das posições octaédricas para sítios tetraédricos vazios adjacentes. Os baixos valores da energia de ativação encontrados sugerem que há um mecanismo de condução que podem ser devido a essa migração de íons (DASH et al., 2014; ISLAM; BREDOW, 2016).



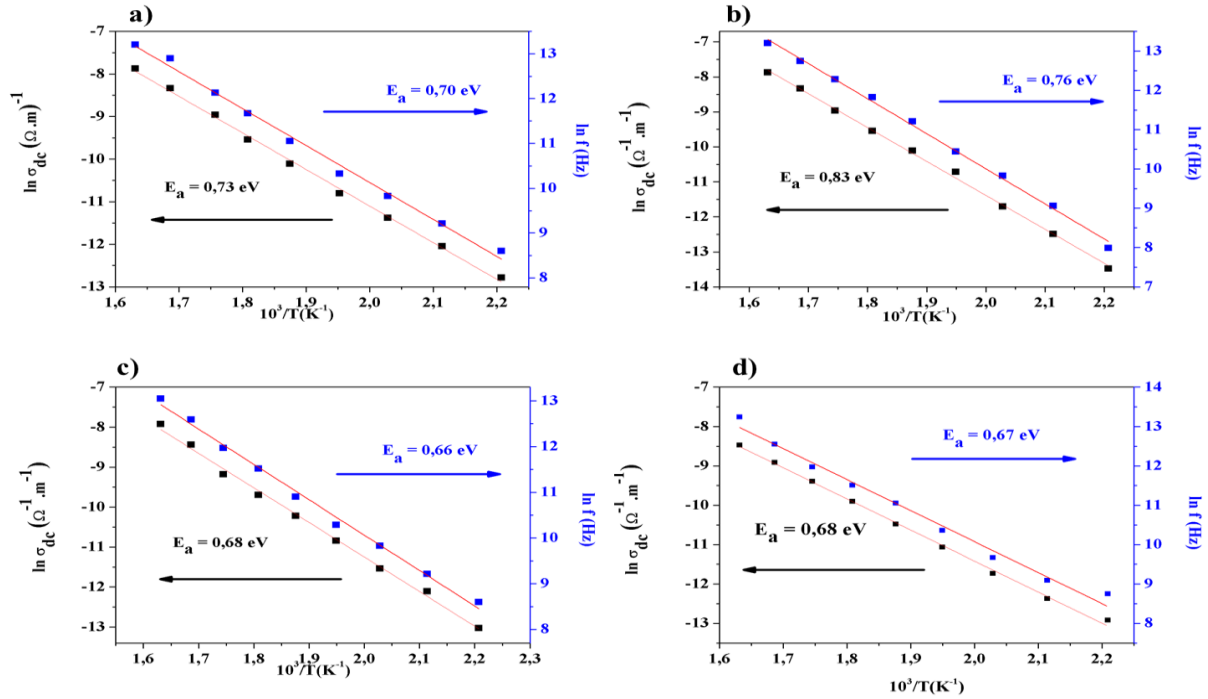
Fonte: Próprio autor.

A energia de ativação encontrada para os compósitos através da equação de Arrhenius na mesma faixa de temperatura de 180 °C – 340 °C para condutividade DC e frequência do módulo elétrico imaginário e se obteve os valores apresentados na Figura 35. Todos os compósitos apresentaram valores de energia de ativação maior que a fase LT, isso representa que os compósitos apresentam caráter isolante maior que LT que é levemente mais condutor por precisar de menor energia para iniciar o processo de condução.

A Figura 35b apresenta valores de energia de ativação de condutividade DC e frequência do módulo elétrico de 0,83 eV e 0,76 eV, respectivamente. Estes valores distantes podem ser devido a diferentes mecanismos que influenciem tanto a condutividade e relaxação, enquanto os demais compósitos apresentam energias de ativação similares.

Os diferentes valores obtidos dependem das barreiras de ativação das vias de difusão. Para energias de ativação próximas de 0,65 eV correspondem a difusão no plano ab da rede cristalina, enquanto  $E_a$  ao longo da direção c é superior, de cerca de 0.74 a 0.84 eV (MONCHAK et al., 2016). Sendo considerado a migração de Li no plano ab foi mais provável, o qual pode ter influenciado nos compósitos em geral.

Figura 35 – Energia de ativação para (a) LTA5 (b) LTA10 (c) LTA15 (d) LTA20.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.1.1 Diagramas de Nyquist

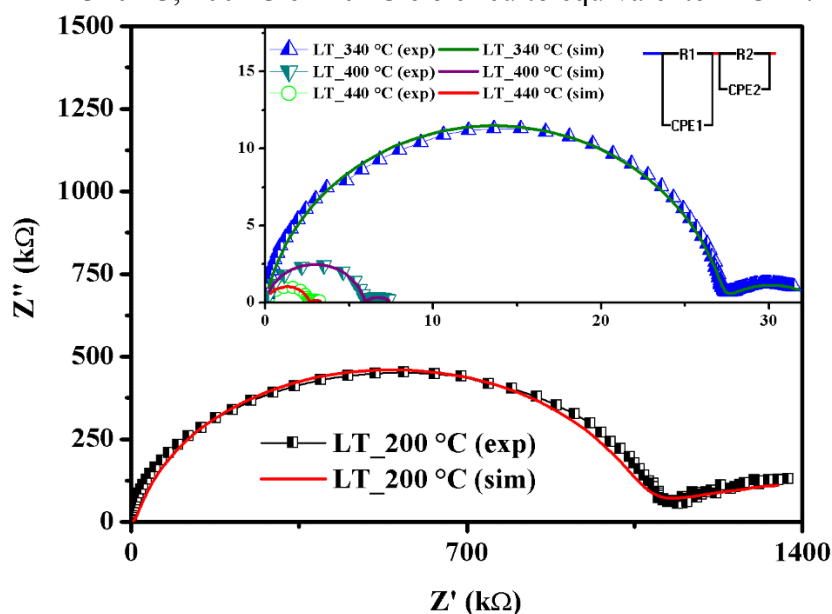
Baseado nos diagramas de Nyquist apresentados nos espectros de  $Z'$  versus  $Z''$  (Figura 28-29) pode-se montar os componentes do circuito constituídos por resistores e capacitores. Com base em Debye, quando observamos um semicírculo perfeito, o sistema possui relaxamento dielétrico tipo Debye. Logo, o processo de relaxamento observados nos sistemas observados são do tipo não-Debye, pois não forma um semicírculo ideal (BADAPANDA et al., 2012).

O relaxamento dielétrico do tipo não-Debye pode ser estimado com o circuito equivalente em série de uma resistência paralela a um elemento de fase constante (CPE) mostrado na Figura 36. A impedância do CPE é mostrada na Equação 17.

$$Z_{CPE}(\omega) = P^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (17)$$

Onde  $P$  é um fator de proporcionalidade, e “ $n$ ” é o expoente do CPE que caracteriza a mudança de fase. A concordância entre os dados experimentais e do modelo teórico (obtido a partir do circuito usando o *software Electrochemical Impedance Spectroscopy Spectrum Analyser - EISSA*) validam o experimento realizado.

Figura 36 – Diagramas de Nyquist obtidos para LT experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE.



Fonte: Próprio autor.

Os valores obtidos para  $R_1$  e  $R_2$ , e  $CPE_1$  e  $CPE_2$  foram atribuídos a resistência do grão ( $R_g$ ) e a resistência do limite de grão ( $R_{Lg}$ ), como também para as capacitâncias ( $C_g$  e  $C_{Lg}$ ), que será substituído por  $P$  (constante de proporcionalidade do CPE) em diferentes temperaturas de acordo com o tempo de relaxação calculado, mostrados na Tabela 4.

O tempo de relaxamento ( $\tau$ ) relacionado ao círculo pode ser estimado usando o tempo de relaxamento  $\tau = R \times C$ , onde  $R$  representa uma resistência e  $C$  uma capacitância (PUROHIT; PADHEE; CHOUDHARY, 2017).

Tabela 4 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente para LT.

Temperatura (°C)	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$	$n_g$	$\tau$ (s)	$R_{Lg}$ ( $\Omega$ )	$P_{Lg}$	$n_{Lg}$	$\tau$ (s)
200	$10^6$	$5.94 \times 10^{-11}$	0,92	$5,94 \times 10^{-5}$	$10^6$	$9,84 \times 10^{-7}$	0,30	0,984
340	27166	$1,08 \times 10^{-10}$	0,89	$2,93 \times 10^{-6}$	5993,8	$2.52 \times 10^{-5}$	0,46	0,151
400	5892,7	$1,41 \times 10^{-10}$	0,88	$8,30 \times 10^{-7}$	1644.2	$4.00 \times 10^{-5}$	0,49	0,657
440	2605	$2,83 \times 10^{-10}$	0,85	$7,37 \times 10^{-7}$	796,27	$1,07 \times 10^{-4}$	0,44	0,852

Fonte: Próprio autor.

A região do grão formado em alta frequência foi identificada pelo tempo de relaxação correspondente, como tempo é o inverso da frequência, logo o tempo de relaxação



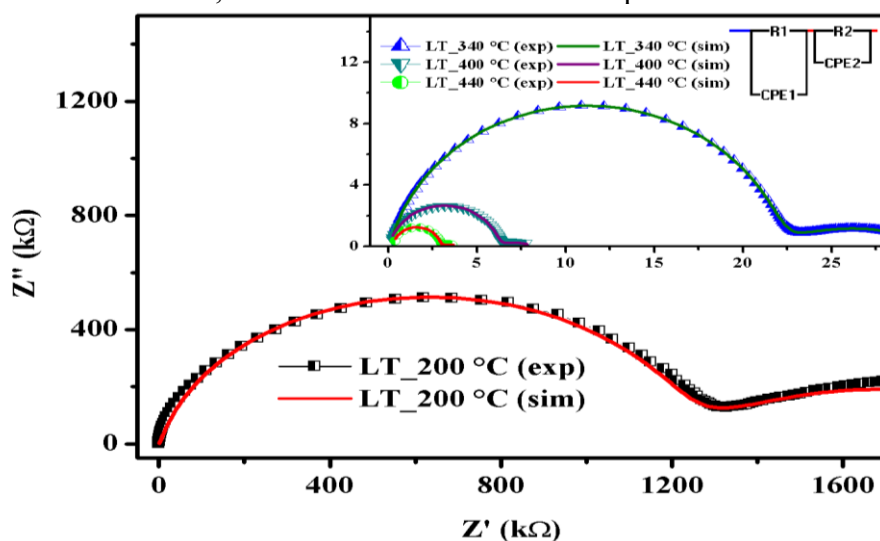
variando de  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  s corresponde ao grão, enquanto ao tempo do referente ao contorno de grão apresentaram valores na ordem de  $10^{-1}$  s.

Observa-se que o diagrama na Tabela 4, o expoente “n” é um número adimensional que caracteriza a mudança de fase do CPE de  $0 < n < 1$ . Se o CPE obter  $n = 1$  ele agirá como um capacitor e o CPE responderá como um resistor se  $n = 0$  (REZAEI NIYA; HOORFAR, 2016).

As contribuições de grão e contorno de grão fornecem a alta resistência característica do material na ordem de  $10^6 \Omega$  e com aumento de temperatura é perceptível a redução da resistência. Na região de grão, o CPE age como um capacitor, pois se apresenta entre a faixa de valores de  $1 < n \leq 0,8$ , o CPE possui a distorção da capacitância devido à rugosidade da superfície do eletrodo ou distribuição/ acumulação de transportadores de carga. Na região referente ao contorno de grão, considerando um termo  $x = 0,5 \pm n$ , onde x está contido em valores de  $0 < x \leq 0,1$ , o CPE está relacionado à difusão das cargas, com desvios da segunda lei de Fick (YUAN et al., 2010).

Foram adotados o mesmo modelo teórico de  $(R_1/CPE_1) + (R_2/CPE_2)$  para a validação dos valores experimentais dos compósitos LTA5 (Figura 37), LTA10 (Figura 38), LTA15 (Figura 39) e LTA20 (Figura 40). Os parâmetros “P”, “n” e “R” (referentes a região de grão e contorno de grão) obtidos dos circuitos equivalentes estão apresentados nas Tabelas 5, 6, 7 e 8.

Figura 37 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA5 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE.



Fonte: Próprio autor.



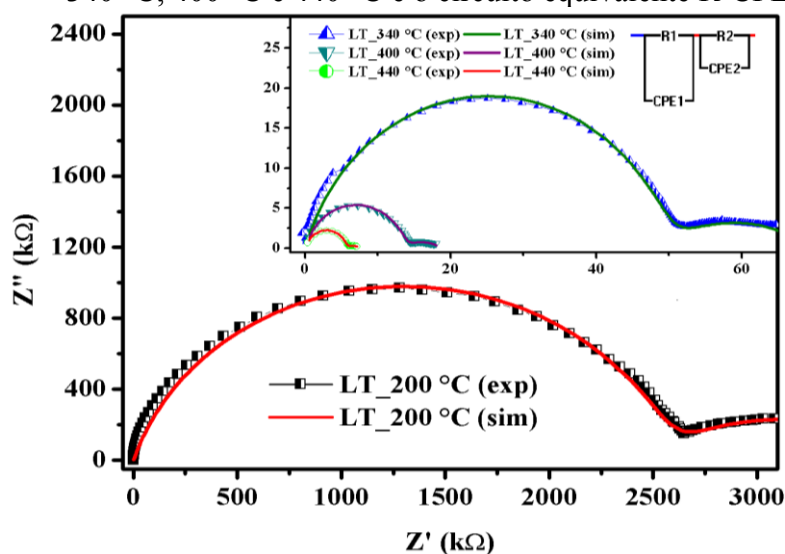
Tabela 5 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA5.

Temperatura (°C)	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$	$n_g$	$\tau$ (s)	$R_{Lg}$ ( $\Omega$ )	$P_{Lg}$	$n_{Lg}$	$\tau$ (s)
200	1.2E06	$9,81 \times 10^{-11}$	0,88	$1,17 \times 10^{-4}$	$10^6$	$3,05 \times 10^{-07}$	0,46	0,305
340	21475	$1,32 \times 10^{-10}$	0,88	$2,83 \times 10^{-6}$	9510,8	$2,62 \times 10^{-05}$	0,30	0,249
400	5954,3	$1,07 \times 10^{-10}$	0,91	$6,37 \times 10^{-7}$	2274,1	$5,95 \times 10^{-05}$	0,27	0,135
440	2460.2	$5,55 \times 10^{-11}$	0,96	$1,36 \times 10^{-7}$	1902	$1,64 \times 10^{-4}$	0,15	0,311

Fonte: Próprio autor.

Para LTA5 em 200 °C, há difusão de cargas no contorno de grão e com o aumento de temperatura o CPE passa a se caracterizar como um resistor com o termo “n” se aproxima de zero. Com o aumento da temperatura houve aumento do termo “n” no grão que o CPE age como um capacitor.

Figura 38 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA10 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE.



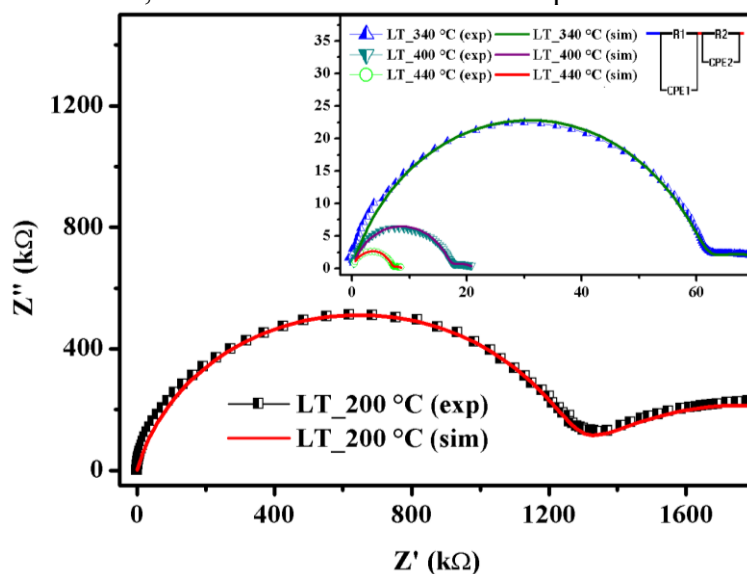
Fonte: próprio autor.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA10.

Temperatura (°C)	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$	$n_g$	$\tau$ (s)	$R_{Lg}$ ( $\Omega$ )	$P_{Lg}$	$n_{Lg}$	$\tau$ (s)
200	$2,55 \times 10^6$	$1,07 \times 10^{-10}$	0,82	$2,72 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^6$	$3,64 \times 10^{-7}$	0,49	0,404
340	49000	$1,99 \times 10^{-10}$	0,82	$9,75 \times 10^{-6}$	20531	$7,37 \times 10^{-6}$	0,37	0,151
400	13326	$1,80 \times 10^{-10}$	0,84	$2,39 \times 10^{-6}$	5535	$1,86 \times 10^{-5}$	0,32	0,103
440	5446,6	$2,03 \times 10^{-10}$	0,85	$1,10 \times 10^{-6}$	2485,8	$5,19 \times 10^{-5}$	0,26	0,129

Fonte: Próprio autor.

Figura 39 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA15 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE.



Fonte: Próprio autor.

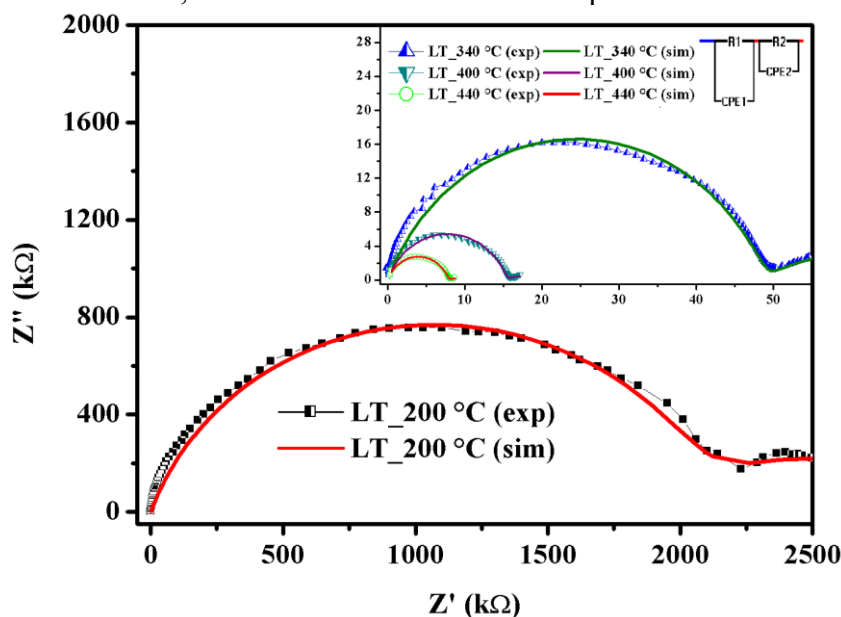
Tabela 7 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA15.

Temperatura (°C)	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$	$n_g$	$\tau$ (s)	$R_{Lg}$ ( $\Omega$ )	$P_{Lg}$	$n_{Lg}$	$\tau$ (s)
200	$1,25 \times 10^6$	$1,22 \times 10^{-10}$	0,85	$1,52 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^6$	$3,25 \times 10^{-7}$	0,51	0,325
340	60483	$2,2 \times 10^{-10}$	0,81	$1,33 \times 10^{-5}$	14044	$9,97 \times 10^{-6}$	0,38	0,140
400	16581	$2,19 \times 10^{-10}$	0,83	$3,6 \times 10^{-6}$	4877,4	$1,84 \times 10^{-5}$	0,34	0,089
440	6589	$2,26 \times 10^{-10}$	0,84	$1,4 \times 10^{-6}$	2293,3	$4,77 \times 10^{-5}$	0,26	0,109

Fonte: Próprio autor.

Com a adição de alumina observa-se o aumento da resistência elétrica em LTA10 e LTA15, apresentando características semelhantes ao LTA5, com região do grão atuando como capacitor com distorção na capacitância e limite de grão como resistor com distorção na resistência.

Figura 40 – Diagramas de Nyquist obtidos para LTA20 experimental e simulado em 200 °C, 340 °C, 400 °C e 440 °C e o circuito equivalente R-CPE.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos do circuito equivalente de LTA20.

Temperatura (°C)	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$	$n_g$	$\tau$ (s)	$R_{Lg}$ ( $\Omega$ )	$P_{Lg}$	$n_{Lg}$	$\tau$ (s)
200	$2,07 \times 10^6$	$2,06 \times 10^{-10}$	0,79	$4,28 \times 10^{-4}$	$8,77 \times 10^5$	$1,81 \times 10^{-7}$	0,55	0,158
340	48585	$7,09 \times 10^{-10}$	0,76	$3,44 \times 10^{-5}$	21636	$5,56 \times 10^{-5}$	0,33	1,20
400	15315	$6,84 \times 10^{-10}$	0,77	$1,04 \times 10^{-5}$	3122	$1,20 \times 10^{-4}$	0,31	0,375
440	7819	$8,65 \times 10^{-10}$	0,77	$6,76 \times 10^{-6}$	1996,3	$3,3 \times 10^{-4}$	0,25	0,658

Fonte: Próprio autor.

Como já mostrado na Figura 40, o LTA20 possui um decréscimo da resistência em relação ao LTA15 (Figura 39), mas de forma geral o CPE utilizado no circuito equivalente possui comportamento semelhante entre os todos LTAs.

#### 4.3.1.2 Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC)

Para uso de fato do material estudado, o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC), é uma análise importante que verifica a variação de propriedades dielétricas diante de variações térmicas a qual o material estará sujeito dentro de uma aplicação real do material em dispositivos eletrônicos. A Tabela 9 apresenta os valores de TCC encontrados na faixa de frequência entre 1 Hz - 10 MHz, de acordo com a Equação 16.

Tabela 9 – Valores de TCC pela frequência do LT e dos compósitos.

	LT	LTA5	LTA10	LTA15	LTA20
100 Hz	-13170,06	-10991,14	-12148,07	-13035,71	-6789,63
1 kHz	-11374,09	-9126,98	-10720,93	-11247,57	-4039,51
10 kHz	-9747,11	-8442,44	-6738,54	-8540,37	-4169,36
100 kHz	-7528,01	-5777,60	-2813,85	-3649,63	-2784,50
1 MHz	-3556,10	-2349,20	-514,80	-1168,83	-363,96
10 MHz	-51,38	0	452,07	840,33	1078,16

Fonte: Próprio autor.

O TCC quando igual a zero, é considerado ideal para aplicações em dispositivos elétricos, onde o material não sofre oscilações em suas propriedades dielétricas com a variação da temperatura (SILVA, 2013). De acordo com a Tabela 4, as amostras possuem valores negativos de TCC, e observa-se, através do módulo dos valores negativos, o decréscimo do TCC com o aumento da frequência, ou seja, pode-se chegar ao TCC igual a zero em maior frequência. A amostra com adição de 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em 10 MHz, a amostra apresentou TCC igual a zero.

Em comparação a fase LT, os compósitos possuem de forma geral uma menor variação entre as capacitâncias, por consequência se pode encontrar o TCC próximo a zero cada vez mais próximo de 1 MHz com o aumento da concentração de alumina. Para LTA10, LTA15 e LTA20, o valor de TCC igual a zero pode ser encontrado entre a faixa de frequência de 1 – 10 MHz. Para LTA10 se encontra entre 7,3 – 8,5 MHz. Para LTA15 está em 4,64 MHz e LTA20 em 1,58 MHz.

Os compósitos apresentaram boa estabilidade térmica da capacitância na variação de frequência estudada na faixa de 30 – 100 °C, podendo serem utilizados em componentes eletrônicos na qual o TCC zerou ou próximo, como Capacitores tipo 1 (PAIVA et al., 2018).

Nas regiões de frequência TCC distante de zero, as amostras encontram aplicações em dispositivos como os sensores térmicos, que necessitam de grandes variações na capacitância e demais propriedades dielétricas.

#### 4.2.2 Medidas em micro-ondas

Para as medidas dielétricas obtidas como a constante dielétrica e a perda dielétrica, obtidas através do método Hakki-Coleman. A medida de antena como a frequência de ressonância ( $f_0$ ) obtido no monopolo, e o coeficiente  $\tau_f$  que estão organizados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros experimentais das medidas em micro-ondas.				
Amostra	$\epsilon_r$	$f_0$ (GHz)	$\text{tg}\delta$	$\tau_f$ (ppm °C <sup>-1</sup> )
LT	17,65	4,75	$5,4 \times 10^{-3}$	19,92
LTA5	15,25	4,829	$4,5 \times 10^{-3}$	-0,58
LTA10	13,36	4,99	$4,0 \times 10^{-3}$	-21,99
LTA15	13,72	5,258	$1,9 \times 10^{-2}$	-19,91
LTA20	12,73	5,3	$2,0 \times 10^{-2}$	-13,43

Fonte: Próprio autor.

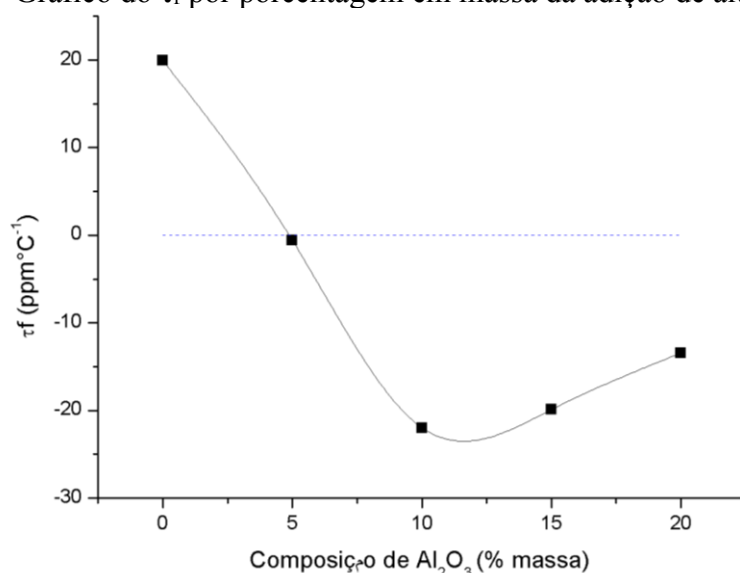
Sabendo que o óxido de alumínio possui uma baixa constante dielétrica de aproximadamente 10, então ao entrar na composição de LT, que possui cerca de 17,6, os compósitos tendem a possuir valores de permissividade menores que a fase pura. Com 20% em massa da adição de alumina, a fase LT sofreu uma queda da constante de 17,65 para 12,73, valor este que continua sendo superior ao valor da alumina, pois a alumina é a fase minoritária na composição total. Comparando com outros trabalhos da literatura, a fase LT apresentou propriedades similares,  $\epsilon_r = 16,4$  e  $\tau_f = 27,4$  ppm/°C (FU; LIU; MA, 2015);  $\epsilon_r = 22,5$  e  $\tau_f = 27,8$  ppm/°C (LIANG et al., 2011).

A fase principal apresentou baixa perda, na ordem de  $10^{-3}$ , assim, como também as amostras LTA5 e LTA10, com uma leve diminuição na perda dielétrica. Enquanto a amostra LTA15 e LTA20 houve aumento não esperado da perda dielétrica, pois a alumina é uma cerâmica de baixa perda dielétrica e se esperava-se que não houvesse este aumento. Então, o efeito da porosidade no material deve ser a principal causa deste aumento. Consequentemente, as peças cerâmicas LT, LTA e LTA10 possuem densidade relativa entre 0,8 – 0,7 não foram tão afetadas pelo efeito da porosidade, e LTA15 e LTA20 com densidade relativa abaixo de 0,7 passa a sofrer maior influência sob este efeito.

De acordo com a Figura 41, acompanha-se a curva formada pelos valores de  $\tau_f$  para cada amostra, tendo o único valor positivo a peça LT ( $\tau_f = +20$  ppm°C<sup>-1</sup>). Como já esperado a adição de alumina ( $\tau_f = -60$  ppm°C<sup>-1</sup>) decresce o valor do coeficiente de

temperatura, sendo possível encontrar o valor próximo de zero. Observa-se que ao adicionar 5% em massa de alumina, é possível encontrar  $\tau_f \sim -0.58 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ , próximo a zero, apresentando melhor estabilidade térmica, ou seja, variando de  $30^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ , a cerâmica apresentou o mínimo de variação da frequência ressoante. Próximo a 10% de alumina, apresentando valores mais baixos, LTA com  $\tau_f = -22 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ , e com os acréscimos de 15% e 20% de alumina, observou-se um leve aumento nos valores de coeficiente de temperatura. Este aumento de  $\tau_f$  deve estar relacionado ao aumento da perda dielétrica nos compósitos LTA15 e LTA20 (INDUJA; SEBASTIAN, 2018).

Figura 41 – Gráfico do  $\tau_f$  por porcentagem em massa da adição de alumina ao LT.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.3 Simulação da DRA

A aplicação do material analisado em monopolo como DRA. Usou-se o monopolo para caracterização da impedância da DRA e da perda de retorno. A impedância avalia o acoplamento com a linha de transmissão, assim como também, o seu uso na simulação, as quais preveem de forma confiável os parâmetros de campo distante obtidos pela modelagem feita no HFSS.

Utilizando simulação numérica com o programa HFSS (*Ansoft's High Frequency Structure Simulator*), é apresentado o comportamento de parâmetros importantes para esse tipo de dispositivo, como perda de retorno, ganho, diretividade e padrões de radiação. Para melhor simulação, levou-se em consideração os espaços de ar (gap) existentes entre a DRA, sonda e o plano terra. Portanto, faz-se necessário trabalhar o modelo no HFSS com valores

iniciais de gap-lateral ( $\epsilon_1$ ) e gap-inferior ( $\epsilon_2$ ) de forma a ajustar-se as impedâncias experimentais aos valores simulados. Além dos valores dos espaços de ar, o modelo foi configurado com as dimensões das amostras e as propriedades previamente caracterizadas com a técnica Hakki-Coleman e monopolo. Tabela 11 apresenta os valores inseridos na modelagem para o devido ajuste das curvas.

Tabela 11 – Parâmetros de ajustes do modelo simulado utilizado.

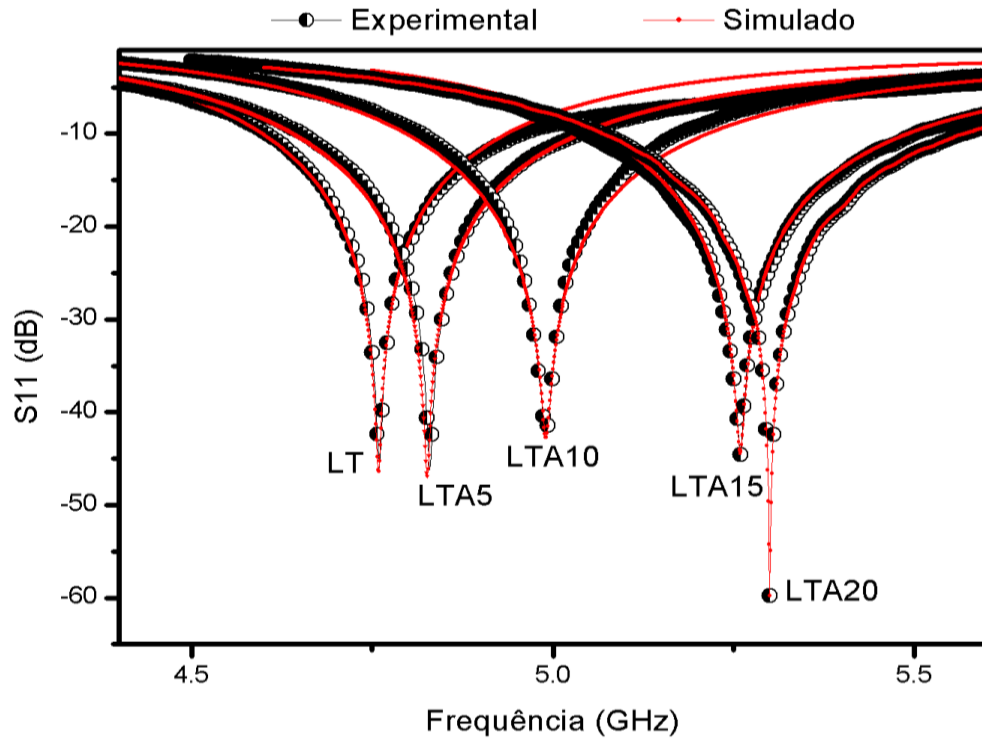
Parâmetro	LT	LTA5	LTA10	LTA15	LTA20
h (mm)	6,79	7,08	7,11	7,14	7,51
r (mm)	6,53	6,99	7,91	7,17	7,21
$\epsilon_r$	17,65	15,25	13,36	13,72	12,73
$\text{tg}\delta$	0,0355	0,0355	0,00466	0,0365	0,0175
$f_0$ (GHz)	4,75	4,82	4,99	5,25	5,3

Fonte: Próprio autor.

Analizou-se os parâmetros de antena na região de campo distante reativa de todas as amostras. As medidas de monopolo foram realizadas com as DRA sobre um plano de terra, acopladas a uma sonda de alimentação com impedância característica próxima de  $50 \Omega$ . O acoplamento depende do casamento ideal entre a linha de transmissão e a antena. As figuras a seguir representam a perda de retorno (Figura 42), impedância real (Figura 43) e impedância imaginária (Figura 44) do experimental com simulado.

É possível observar que os valores experimentais estão concordantes com o simulado, tanto pela intensidade quanto à frequência da perda de retorno. Apresentando intensidades abaixo de -40 db para todas as amostras. O mínimo da perda de retorno é importante devido a ser o ponto na qual a antena possui a menor perda do sinal refletido. A menor frequência da perda de retorno encontrada é 4,75 GHz da amostra LT, e a medida que aumenta o valor da adição de alumina, aumenta também a frequência do ponto mínimo da perda de retorno, que na maior adição (LTA20) a frequência é 5,3 GHz que pode ser explicado devido a alumina possuir baixa permissividade dielétrica (pode ser observado esta diminuição da permissividade dielétrica na Tabela 10), logo se a permissividade dielétrica diminuiu a frequência tende a se deslocar para maiores valores.

Figura 42 – Perda de retorno experimental e simulada de LT e dos compósitos.



Fonte: Próprio autor.

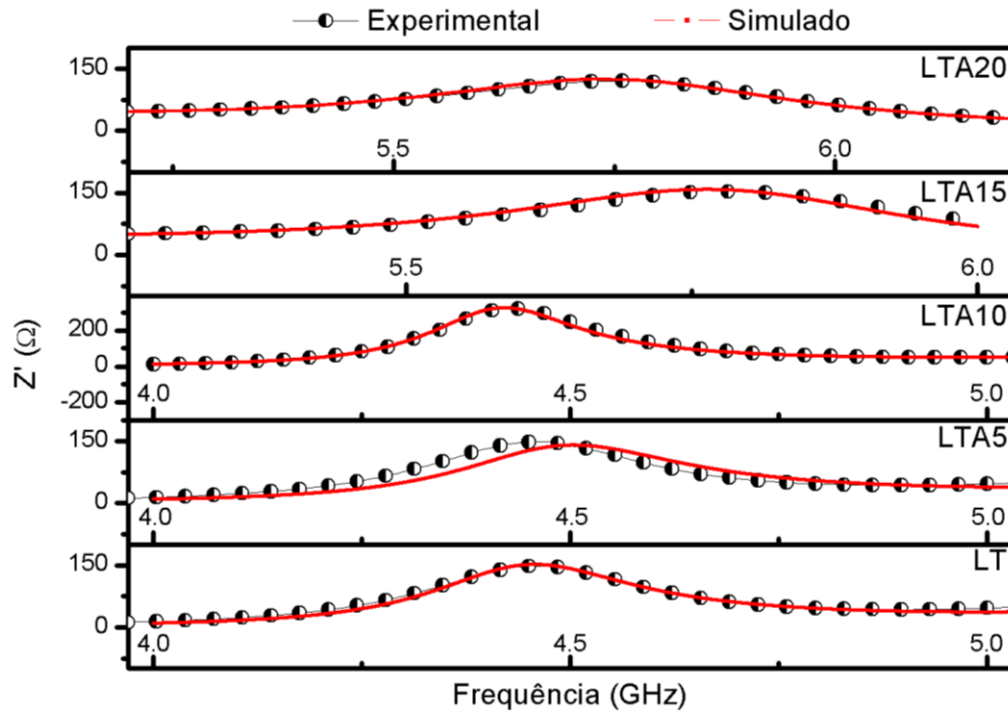
Pela Equação 18 explica a relação da frequência ressonante ( $HE_{11\delta}$ ) com a permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ), onde são inversamente proporcionais. Apesar de que a permissividade de LTA15 ser levemente maior do que LTA10, a frequência de LTA15 apresentou considerável aumento em comparação ao LTA10, podendo ser explicado pelas dimensões de raio ( $r$ ) e altura ( $h$ ) que também influenciam a resposta da DRA quanto a sua frequência de operação.

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi r \sqrt{\epsilon_r + 2}} \left[ 0.27 + 0.36 \left( \frac{r}{2h} \right) + 0.02 \left( \frac{r}{2h} \right)^2 \right] \quad (18)$$

Figura 43 e Figura 44 representam a parte real e imaginária da impedância complexa, respectivamente.

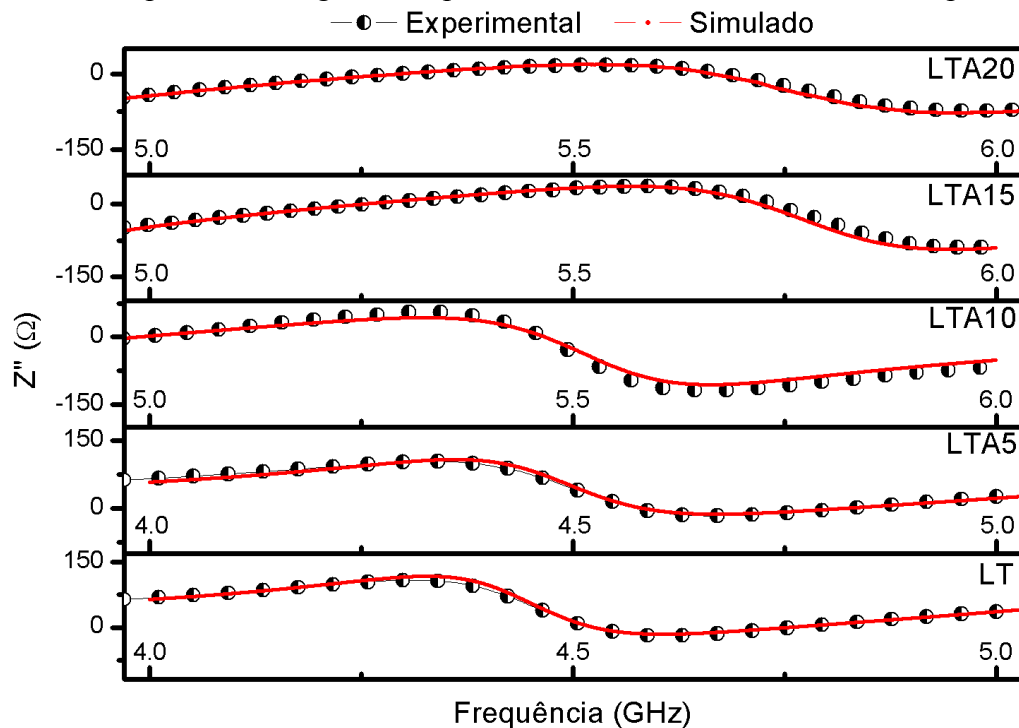


Figura 43 – Impedância real experimental e simulada do LT e dos compósitos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 44 – Impedância imaginária experimental e simulada do LT e dos compósitos.

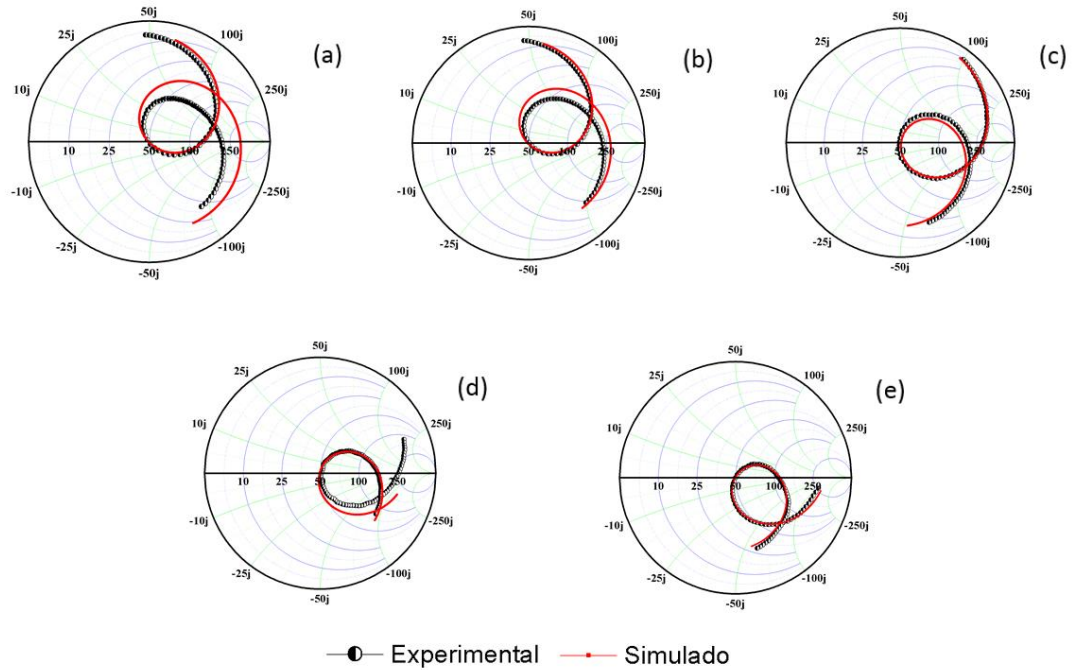


Fonte: Próprio autor.

Observa-se que há uma boa concordância entre o experimental e o simulado na faixa de 4 - 5 GHz para as amostras LT, LTA5 e LTA10, e na faixa de 5-6 GHz para as amostras LTA15 e LTA20. Pode-se verificar também a concordância dos espectros da

impedância  $Z' \times Z''$  pela Cartas de Smith, com casamento de impedância observado próximo de  $50 \Omega$  (Figura 45).

Figura 45 – Carta de Smith do experimental e simulado de LT (a), LTA5 (b), LTA10 (c), LTA15 (d) e LTA20(e).



Fonte: Próprio autor.

Os gráficos das cartas de Smith de todas amostras possuem o laço em regiões de maior resistência. O LT possui o laço para valor positivo de reatância, tal como também LTA5, indicando que na ressonância possuem comportamento indutivo. Observa-se que nas demais adições, quanto maior a porcentagem da composição de alumina na mistura, o laço tende a deslocar para valores negativos da reatância, comportamento capacitivo (CHEN et al., 2004).

Os diagramas de radiação irão demonstrar como uma antena está irradiando, pode-se considerar que as DRA apresentaram perfil semelhante de radiação, sendo todas direcionais com o máximo de radiação, observado no Anexo 3.

Com os resultados obtidos a partir da simulação, foram obtidos ganho, diretividade e eficiência da antena, mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos na simulação numérica das DRAs.

DRA	LT	LTA5	LTA10	LTA15	LTA20
BW (MHz)	338	396	418	426	500
Diretividade (dBi)	5,43	5,56	5,80	5,65	5,77
Ganho (dBi)	3,91	4,26	5,67	4,56	5,35
Eficiência (%)	70,58	74,23	96,84	77,77	90,91

Fonte: próprio autor.

O acréscimo de alumina na mistura melhorou os valores dos parâmetros diretividade, ganho e eficiência da antena. A amostra LT possui os menores valores obtidos (ganho = 3,91 dBi e diretividade = 5,43 dBi), e dos compósitos, o valor máximo de ganho e diretividade são de LTA10 com 5,67 dBi e 5,80 dBi, respectivamente, com eficiência de radiação de 96,84%. Sendo as amostras LTA10 e LTA20 com valores de ganho e diretividade acima de 5 dBi e com valores superiores a 90% de eficiência de radiação.

A largura da faixa de operação segue um critério de radiação, em que a perda de retorno tem que está abaixo de -10 dB ( $S_{11} \leq -10$  dB) então entre a frequência mínima e máxima em -10 dB as antenas tiveram largura de banda com LT como menor BW de 338 MHz e LTA20 como maior de 500 MHz. Essa faixa de operação é o intervalo em que as antenas devem estar funcionando de forma eficaz.

Pode-se ajustar os parâmetros das DRAs, como as dimensões e forma, afim de obter melhor desempenho. De forma geral, as DRAs obtidas apresentaram resultados de uma boa antena direcional, que podem ter uso em sistemas de comunicação *wireless* que trabalhe na banda-C (DASH; KHAN; DE, 2017).

## 5 CONCLUSÃO

O material  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  apresentou permissividade acima de  $10^3$  na frequência de rádio e a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na formação de um novo compósito que resultou em novas propriedades dielétricas a ser apresentadas com estabilidade térmica em valores entre 1 – 10 MHz.

Entre as propriedades dielétricas obtida na frequência de rádio, a difusão dos íons  $\text{Li}^+$  se mostram concordantes com a literatura possuindo energia de ativação variando de 0,65 eV à 0,8 eV, dependendo do plano que os íons se deslocam.

E na frequência de micro-ondas houve uma variação a constante dielétrica entre 17,65 (LT) a 12,73 (LTA20), e atuando como antena ressoadora houve, por consequência, o aumento da frequência de ressonância de 4,7 GHz (LT) para 5,3 GHz (LTA20). Os materiais apresentaram baixa perda dielétrica variando de  $10^{-3}$  para  $10^{-2}$ , possivelmente devido à baixa densidade dos materiais nos compósitos LTA15 e LTA20, podendo ser melhorados através de alterações na etapa de sinterização, como o aumento da temperatura. Quanto a estabilidade térmica, obteve-se  $\tau_f \sim 20$  (LT).

A fase LT produzida apresentou boas propriedades dielétricas e similares a alguns trabalhos da literatura.

Todas as DRA obtiveram valores satisfatórios de ganho e eficiência de radiação, com destaque para o LTA10 que possui os melhores valores para diretividade acima de 5 dBi e 96,13 % e baixa perda, e LTA5 que possui baixo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f = -0,58$  ppm/ °C) para aplicações em dispositivos de micro-ondas onde se faz necessário o material possuir estabilidade térmica.

Na literatura não foram encontrados nenhum trabalho de DRAs tanto para  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  como também para os compósitos.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Faz-se necessário a continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas da fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e dos compósitos  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . As possibilidades de melhorar as características dos compósitos podem ser realizadas seguindo algumas sugestões:

- Realizar o refinamento de Rietveld dos compósitos;
- Modificar a metodologia utilizando outras temperaturas para a sinterização e caracterização dos materiais obtidos pela nova metodologia;
- Completar a simulação numérica para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na Espectroscopia de Impedância;
- Estudo das propriedades dielétricas dos compósitos em baixas temperaturas;
- Testar outros modelos geométricos para as DRAs.

## REFERÊNCIAS

- AFFATATO, S.; RUGGIERO, A.; MEROLA, M. Advanced biomaterials in hip joint arthroplasty. A review on polymer and ceramics composites as alternative bearings. **Composites Part B: Engineering**, v. 83, p. 276–283, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.07.019>>.
- BADAPANDA, T.; SENTHIL, V.; ROUT, S. K.; PANIGRAHI, S.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation on  $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$  ceramic. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 2–3, p. 863–870, 2012.
- BALANIS, C. E. **Antenna Theory: Analysis and Design, 3rd Edition - Constantine A. Balanis**. [s.l: s.n.]
- BERTIN, N.; CAI, W. Computation of virtual X-ray diffraction patterns from discrete dislocation structures. **Computational Materials Science**, v. 146, p. 268–277, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.037>>.
- BIAN, J. J.; DONG, Y. F. Sintering behavior, microstructure and microwave dielectric properties of  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ). **Materials Science & Engineering B**, v. 176, n. 2, p. 147–151, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.10.016>>.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program *DBWS*. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 2000. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889800005410>>.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**, 2008. .
- CALLISTER JR., W.; RETHWISCH, D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. [s.l: s.n.]
- CAMPBELL, F. C. **Structural Composite**. [s.l: s.n.]
- CHEN, H.; TANG, B.; ZHONG, C.; YUAN, Y.; TAN, Y.; ZHANG, S. The dielectric constant and quality factor calculation of the microwave dielectric ceramic solid solutions. **Ceramics International**, v. 43, n. 10, p. 7383–7386, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.092>>.
- CHEN, L. F.; CHEN, L. F.; ONG, C. K.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K.; VARADAN, V. K. **Microwave Electronics Measurement and Materials Characterisation**. [s.l: s.n.]
- COURTNEY, W. E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 18, n. 8, p. 476–485, 1970.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction, 3rd edition**. [s.l: s.n.]
- DASH, S. K. K.; KHAN, T.; DE, A. Dielectric resonator antennas: An application oriented

survey. **International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering**, v. 27, n. 3, 2017.

DASH, U.; SAHOO, S.; CHAUDHURI, P.; PARASHAR, S. K. S.; PARASHAR, K. Electrical properties of bulk and nano  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramics: A comparative study. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 3, n. 2, p. 89–97, 2014a.

DASH, U.; SAHOO, S.; PARASHAR, S. K. S.; CHAUDHURI, P. Effect of  $\text{Li}^+$  ion mobility on the grain boundary conductivity of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  nanoceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 3, n. 2, p. 98–108, 2014b.

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40421997000300014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421997000300014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>.

FU, Z. F.; LIU, P.; MA, J. L. Fabrication nanopowders by high-energy ball-milling and low temperature sintering  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  microwave dielectrics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 193, n. C, p. 32–36, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.004>>.

GAS, P. Optimization of multi-slot coaxial antennas for microwave thermotherapy based on the S11-parameter analysis. **Biocybernetics and Biomedical Engineering**, v. 37, n. 1, p. 78–93, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bbe.2016.10.001>>.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. [s.l.: s.n.]v. 44

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. MTT-8, n. 4, p. 402–410, 1960.

HAO, Y.; WANG, Q.; GAO, X.; HUANG, S.; BI, K. Frequency tunable slot-coupled dielectric resonators antenna. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 664–668, 2017.  
HU, C.; LIU, P. Microwave dielectric properties of  $\text{SiO}_2$  ceramics with addition of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . **Materials Research Bulletin**, v. 65, p. 132–136, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.034>>.

INDUJA, I. J.; SEBASTIAN, M. T. Microwave dielectric properties of cold sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{NaCl}$  composite. **Materials Letters**, v. 211, p. 55–57, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.083>>.

ISLAM, M. M.; BREDOW, T. Lithium Diffusion Pathways in  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ : A Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 13, p. 7061–7066, 2016.

JANSEN, E.; SCHAEFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. pt 4, p. 492–496, 1994.

KATAOKA, K.; TAKAHASHI, Y.; KIJIMA, N.; NAGAI, H.; AKIMOTO, J.; IDEMOTO, Y.; OHSHIMA, K. ichi. Crystal growth and structure refinement of monoclinic  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 168–172, 2009.

KAUFFMAN, G. B. Inorganic Chemistry, 2nd Edition (Miessler, Gary L.; Tarr, Donald A.). **Journal of Chemical Education**, v. 77, p. 165, 2000.

KIMURA, H.; NAKAMURA, F.; KATO, T.; NAKAUCHI, D.; KAWANO, N.; OKADA, G.; KAWAGUCHI, N.; YANAGIDA, T. Comparative study of dosimeter properties of Eu-doped CsBr transparent ceramic and single crystal. **Optik**, v. 157, p. 421–428, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.104>>.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. [s.l: s.n.]v. 8th edition.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report**, v. LAUR 86-74, 1994. Disponível em: <[http://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-86-0748\\_REV](http://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-86-0748_REV)>.

LAUMANN, A.; FEHR, K. T.; WACHSMANN, M.; HOLZAPFEL, M.; IVERSEN, B. B. Metastable formation of low temperature cubic  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  under hydrothermal conditions - Its stability and structural properties. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 33–34, p. 1525–1529, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.017>>.

LI, X.; CHEN, F.; WANG, Y. Colossal dielectric constant and interfacial charge polarization in a polymer-derived amorphous silicon carbonitride. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11623–11626, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.337>>.

LI, Z.; FAN, H.; JIA, S.; SONG, L.; WANG, J. Dielectric relaxation at high temperatures induced by oxygen vacancies at grain boundary in Na-doped barium strontium titanium ceramics. **Solid State Ionics**, v. 269, p. 14–18, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.001>>.

LIANG, J.; LU, W. Z.; WU, J. M.; GUAN, J. G. Microwave dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramics sintered at low temperatures. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 2, p. 99–102, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.09.009>>.

LIU, W.; ZUO, R. A novel  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ – $\text{Li}_2\text{CeO}_3$  ceramic composite with excellent microwave dielectric properties for low-temperature cofired ceramic applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 119–123, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.032>>.

LONG, C.; XU, B.; HAN, C.; CHEN, Z.; GUAN, J. Flaky core-shell particles of iron@iron oxides for broadband microwave absorbers in S and C bands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 735–741, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.197>>.

MINGE CHEN, QIAN LIU, JIANFENG ZHU, F. W. Effect of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  content on the microstructure and electrical properties of ZnO based compound conductive ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 57, n. December, p. 822–827, mar. 2018. Disponível



em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.289>>.

MONCHAK, M.; DOLOTKO, O.; MÜHLBAUER, M. J.; BARAN, V.; SENYSHYN, A.; EHRENBERG, H. Monoclinic  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>: Neutron diffraction study and estimation of Li diffusion pathways. **Solid State Sciences**, v. 61, p. 161–166, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.09.008>>.

MORAIS, J. E. V.; OLIVEIRA, R. G. M.; DE CASTRO, A. J. N.; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> Mixtures. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 8, p. 5193–5200, 2017.

MURAYAMA, N.; HIRAO, K.; SANDO, M.; TSUCHIYA, T.; YAMAGUCHI, H. High-temperature electro-ceramics and their application to SiC power modules. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3523–3530, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.140>>.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. [s.l: s.n.]

OLIVEIRA, R. G. M.; BEZERRA, J. W. O.; DE MORAIS, J. E. V.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO<sub>4</sub>. **Materials Letters**, v. 205, p. 67–69, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.105>>.

PAIVA, D. V. M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. Properties of the Sr<sub>3</sub>MoO<sub>6</sub> electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 766–773, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818310703>>.

PELTONEN, J.; MURTOMAA, M.; ROBINSON, K.; SALONEN, J. The electrical resistivity and relative permittivity of binary powder mixtures. **Powder Technology**, v. 325, p. 228–233, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.060>>.

PÉREZ, J. M.; ESTEVE-TÉBAR, R. Pigment identification in Greek pottery by Raman microspectroscopy. **Archaeometry**, v. 46, n. 4, p. 607–614, 2004.

PUROHIT, V.; PADHEE, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and impedance spectroscopy of Bi(Ca<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramic. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3993–3999, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.194>>.

QUAN, B.; LIANG, X.; JI, G.; CHENG, Y.; LIU, W.; MA, J.; ZHANG, Y.; LI, D.; XU, G. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 1065–1075, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.082>>.

REZAEI NIYA, S. M.; HOORFAR, M. On a possible physical origin of the constant phase element. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 98–102, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.142>>.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889869006558>>.

ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. de M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 3, p. 3307, 2008.

SALES, A. J. M. **Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do composto (BiNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-(CaTiO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> para aplicações em comunicações**. 2016.

SEBASTIAN, M. T. **Microwave Materials and Applications**. [s.l: s.n.]

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

SILVA, P. M. de O. **Estudo dos efeitos da adição de ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (BBT) e suas aplicações em antenas**. 2013. 15 Universidade Federal do Ceará, 2013. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/7884>>.

SILVA, M. A. S. da. **Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas ( $\tau_f$ ) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com  $\tau_f$  próximo de zero**. 2012. 2012.

SILVA FILHO, J. M.; RODRIGUES JUNIOR, C. A.; SOUSA, D. G.; OLIVEIRA, R. G. M.; COSTA, M. M.; BARROSO, G. C.; SOMBRA, A. S. B. Impedance Spectroscopy Analysis of Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ceramics with Different Additions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Microwave and Radio Frequency Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 7, p. 4344–4352, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11664-017-5324-0>>.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry: An Introduction**. [s.l: s.n.]

TRIPATHI, B. M.; MOHANTY, T.; PRAKASH, D.; TYAGI, A. K.; SINHA, P. K. Monoclinic  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> nanocrystalline particles employing novel urea assisted solid state route: Synthesis, characterization and sintering behavior. **Journal of Nuclear Materials**, v. 490, p. 167–173, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002231151631296X>>.

WANG, J.; XIANG, M.; XU, Y.; LIU, F.; LU, T.; LIU, H.; ZHOU, H.; LUO, G.; QI, Q. The influences of deuterium irradiation defects on mechanical properties for ceramic breeder material Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. **Fusion Engineering and Design**, v. 121, p. 182–187, out. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092037961730755X>>.

WANG, Y.; ZHOU, A.; DAI, X.; FENG, L.; LI, J.; LI, J. Solid-state synthesis of submicron-sized Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> composites with rich grain boundaries for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 114–120, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531400665X>>.

WEST, A. **Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition**. [s.l: s.n.]

WILLIAM D. CALLISTER, J.; DAVID G. RETHWISCH. Materials science and engineering: An introduction. **Materials & Design**, p. 885, 2010.

YANG, Z.; YU, J.; DENG, K.; REN, Z.; FU, H. Preparation of c-axis textured TiB<sub>2</sub> ceramics by a strong magnetic field of 6 T assisted slip-casting process. **Materials Letters**, v. 217, p. 96–99, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.071>>.

YAO, M.; SU, Z.; ZOU, P.; CHEN, J.; LI, F.; FENG, Q.; YAO, X. Dielectric properties under high electric field for silicon doped alumina thin film with glass-like structure derived from sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 249–255, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.125>>.

YU, C. L.; LIU, W.; YANG, L. T.; WANG, D. Y.; WU, K.; ZHANG, Z. P.; WANG, X. F.; YANAGISAWA, K. Additives affecting properties of ??-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> pebbles in a modified indirect wet chemistry process. **Journal of Nuclear Materials**, v. 480, p. 310–313, 2016.

YUAN, X.-Z.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**, p. 39–93, 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-84882-846-9>>.

ZACHARIASEN, W. H.; HILL, E. L. **The Theory of X-ray Diffraction in Crystals**. [s.l.: s.n.] ZHANG, X.; SHEN, Y.; ZHANG, Q.; GU, L.; HU, Y.; DU, J.; LIN, Y.; NAN, C. W. Ultrahigh energy density of polymer nanocomposites containing BaTiO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> nanofibers by atomic-scale interface engineering. **Advanced Materials**, v. 27, n. 5, p. 819–824, 2015.

ZUO, H.; TANG, X.; GUO, H.; WANG, Q.; DAI, C.; ZHANG, H.; SU, H. Effects of BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) addition on microwave dielectric properties of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics for LTCC applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13913–13917, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884217315596>>.

**ANEXO 1 - ARTIGO SUBMETIDO EM PERIÓDICO CIENTÍFICO**

Título: HIGH THERMAL STABILITY OF THE MATRIX  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  IN THE MICROWAVE C-BAND

Submetido na revista Journal of Physics and Chemistry of Solids.

**ANEXO 2 - PATENTE DEPOSITADA**

SOMBRA, A. S. B.; MARTINS, V. C.; CARMO, F. F.; OLIVEIRA, R. G. M. Novo compósito cerâmico de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero na frequência de micro-ondas. 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020180009745, título: "Novo compósito cerâmico de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero na frequência de micro-ondas", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Antonio Sergio Bezerra Sombra; Universidade Federal do Ceará, Depósito: 17/01/2018.

### ANEXO 3 – DIAGRAMAS DE RADIAÇÃO

Radiação total em 3D das amostras LT, LTA5, LTA10, LTA15 e LTA20, com variações dos ângulos  $\phi = 0^\circ$  à  $360^\circ$  e  $\theta = -180^\circ$  à  $180^\circ$ .

Anexo 1 – Representação dos campos de radiação tridimensionais em relação ao Ganho das DRAs de todas as amostras.

