



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

ESTUDO DE CERÂMICAS À BASE DE TITÂNIA PARA APLICAÇÃO COMO RESSOADORES DIELÉTRICOS DE MICROONDAS

Bolsista EEL-USP

Everton Augusto Lima de Oliveira

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE), orientado
por
Dr. Pedro José de Castro, Dr. Maria do Carmo de Andrade Nono e
Dr. José Vitor Cândido de Souza

INPE
São José dos Campos
2010



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

ESTUDO DE CERÂMICAS À BASE DE TITÂNIA PARA APLICAÇÃO COMO RESSOADORES DIELÉTRICOS DE MICROONDAS

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)

Everton Augusto Lima de Oliveira (EEL-USP/INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: lima@alunos.eel.usp.br

Dr. Pedro José de Castro (LAS/CTE/INPE, Orientador)

E-mail: castro@plasma.inpe.br

Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, co-Orientadora)

E-mail: maria@las.inpe.br

Dr. José Vitor Cândido de Souza (LAS/CTE/INPE, co-Orientador)

E-mail: vitor@las.inpe.br

INPE

São José dos Campos

Junho de 2010

RESUMO

Este trabalho de Iniciação Científica, iniciado em julho de 2009, tem como objetivo continuar a linha de pesquisa na área de ressoadores dielétricos (RDs), em particular os confeccionados de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$). Algumas amostras foram dopadas com pequenas quantidades de nióbio (Nb_2O_5), com o objetivo de melhorar as propriedades dielétricas como diminuir as perdas dielétricas e melhorar a estabilidade térmica em frequência. Tais dispositivos poderão ser utilizados como oscilador local ou filtro para circuitos de telecomunicações, inclusive de satélites. Para um bom desempenho, esses RDs devem possuir: alto valor da constante dielétrica ($\epsilon_r > 20$); elevado fator de qualidade devido às perdas dielétricas ($Q \geq 2000$) e baixo coeficiente de frequência de ressonância com a temperatura ($\tau_f \sim \pm 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). As matérias-primas utilizadas foram carbonato de bário (BaCO_3), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de nióbio (Nb_2O_5). O óxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalográficas: anatásio, rutilio e brookita. Em nosso trabalho utilizamos o óxido de titânio na forma rutilio, que se caracteriza por possuir as menores perdas dielétricas. Foram confeccionadas cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ puro e com adições de 1% e 5% molar de Nb_2O_5 . A mistura do pó foi realizada em um moinho centrífugo de bolas, utilizando o álcool etílico como solvente. Em seguida, o pó foi seco em um evaporador rotativo à vácuo e peneirado em uma peneira ABNT 100. Realizou-se a compactação por prensagem uniaxial (40 MPa) e prensagem isostática (300 MPa). Produziram-se amostras a verde (não-sinterizadas) em matrizes, disponíveis em nosso laboratório, com dois diâmetros distintos de 10 mm e 13 mm, para certificar que a constante dielétrica não varia numa larga faixa de frequências de microondas. As amostras foram sinterizadas em 1300°C durante 3 horas. A caracterização física quanto às fases presentes e microestruturas se realizou por difração raios X, densidade relativa e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente, e a caracterização das propriedades dielétricas em microondas, pelas medições da frequência de ressonância, da constante dielétrica e do fator de qualidade. Dos resultados observam-se a presença preponderante da fase nanotitanato de bário, alta densidade e propriedades dielétricas promissoras à aplicação dessas cerâmicas em circuitos de microondas.

ABSTRACT

This work of Scientific Initiation, which started in July 2009, aims to continue the research line in the area of dielectric resonators (DRs), particularly those made of barium nanotitanate ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$). Some samples were doped with small amounts of niobium (Nb_2O_5), aiming to improve the dielectric properties decreasing the dielectric losses and improving frequency thermal stability. Such devices could be used as local oscillator or filter circuits for telecommunications, including satellite. For good performance, these RDs must have: high value of dielectric constant ($\epsilon_r > 20$), high quality factor due to dielectric losses ($Q \geq 2000$) and low coefficient of resonant frequency with temperature ($\tau \sim \pm 5 \text{ ppm } \tau f / ^\circ \text{C}$). Raw materials used were barium carbonate (BaCO_3), titanium oxide (TiO_2) and niobium oxide (Nb_2O_5). The titanium oxide can be found in three crystallographic forms: anatase, rutile and brookite. In our work we use titanium oxide in rutile form, which is characterized by having the lowest dielectric losses. Ceramics were fabricated $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ pure and with additions of 1% and 5% molar of Nb_2O_5 . The mixture powder was performed in a centrifugal ball mill using ethanol as solvent. Then the powder was dried in a vacuum evaporator and sifted in a sieve ABNT 100, and after that, uniaxial compression (40 MPa) and isostatic (300 MPa) were carried out. Samples were produced in green (non-sintered) matrix with two different diameters of 10 mm and 13 mm, to ensure that the dielectric constant does not vary in a wide range of microwave frequencies. The samples were sintered at 1300°C for 3 hours. The physical characterization regarding the phases and microstructures held X-ray and scanning electron microscopy, respectively, and the microwave dielectric properties were performed by measurements of the resonant frequency, dielectric constant and quality factor. Results are observed the predominant presence of nanotitanate barium phase, high density and dielectric properties of these ceramics promising application in microwave circuits.

LISTA DE FIGURAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 2.1 Distribuições das linhas dos campos elétricos e magnéticos do modo ressonante TE_{011} | 3 |
| 2.2 Fases cristalográficas do óxido de titânio na fase anatásio e rutílio..... | 4 |
| 2.2.1 Fase cristalográfica do óxido de titânio..... | 4 |
| 3.2.1 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO ₂ | 6 |
| 3.2.2 Fluxograma geral do processamento e caracterização dos pós | 8 |
| 3.7 Estágios de sinterização por fase sólida..... | 11 |
| 3.10.1 Montagem experimental geral para a caracterização de RD em microondas..... | 12 |
| 3.10.2 Sistema de medidas com analisador de rede e caixa de teste..... | 13 |
| 3.11.1 Representação do RD entre placas metálicas paralelas..... | 14 |
| 3.12.1 Representação esquemática do RD entre placas de poliestireno para determinação do fator de qualidade não-carregado..... | 15 |
| 3.12.2 Representação da forma de medição das frequências nos pontos de -3dB..... | 16 |
| 3.13.1 Representação esquemática da caixa de teste para determinar a faixa de frequência por sintonia mecânica..... | 16 |
| 4.1 Conjunto de amostras de RDs confeccionados..... | 17 |
| 4.1.1 Difratoograma de raio X para a cerâmica sem dopagem..... | 18 |
| 4.1.2 Difratoograma de raio X para a cerâmica com 1% de dopante..... | 19 |
| 4.1.3 Difratoograma de raio X para a cerâmica com 5% de dopante..... | 19 |
| 4.2.1 Micrografia da amostra RA0..... | 20 |
| 4.2.2 Micrografia da amostra RB0..... | 20 |
| 4.2.3 Micrografia da amostra RA1..... | 21 |
| 4.2.4 Micrografia da amostra RB1..... | 21 |
| 4.2.5 Micrografia da amostra RA5..... | 21 |
| 4.2.6 Micrografia da amostra RB5..... | 21 |
| 4.3.1 Espectro de ressonância da amostra RA0..... | 23 |
| 4.3.2 Espectro de ressonância da amostra RA1..... | 24 |
| 4.3.3 Espectro de ressonância da amostra RA5..... | 24 |
| 4.3.4 Frequência sintonizada em 6 GHz..... | 25 |

LISTA DE TABELAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 3.2.1 Massas das matérias-primas..... | 7 |
| 3.2.2 Identificação das amostras..... | 7 |
| 4.3.1– Valores medidos dos parâmetros dos RDs..... | 22 |

SUMÁRIO

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 2 |
| 2.1 Ressonadores Dielétricos..... | 2 |
| 2.2 Ressonadores Dielétricos de Nanotitanato de Bário..... | 4 |
| 3 MATÉRIAS-PRIMAS E MÉTODOS..... | 5 |
| 3.1 Matérias-Primas e Equipamentos..... | 5 |
| 3.2 Composição Molar..... | 6 |
| 3.3 Método de Mistura dos Pós..... | 9 |
| 3.4 Método de Secagem..... | 9 |
| 3.5 Método de Granulação..... | 9 |
| 3.6 Método de Prensagem..... | 9 |
| 3.7 Método de Sinterização..... | 10 |
| 3.8 Método de Difração de Raios X (DRX)..... | 11 |
| 3.9 Método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 11 |
| 3.10 Método de Caracterização dos Ressonadores Dielétricos em microondas..... | 12 |
| 3.11 Método da Constante Dielétrica..... | 14 |
| 3.12 Determinação do Fator de Qualidade..... | 14 |
| 3.13 Determinação da Faixa de Frequência de Ressonância por Sintonia Mecânica..... | 16 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 17 |
| 4.1 Análise por difração de raios X das amostras..... | 18 |
| 4.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 20 |
| 4.3 Medição de parâmetros dielétricos em microondas..... | 22 |
| 4.3.1 Propriedades dielétricas..... | 19 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 26 |
| 6 PRÓXIMAS ETAPAS..... | 27 |
| 7 AGRADECIMENTOS..... | 27 |
| 8 BIBLIOGRAFIA..... | 28 |

1 INTRODUÇÃO

Desde o final dos anos 70, a pesquisa em cerâmicas especiais para aplicações em telecomunicações e transferência de dados vem sendo realizada intensamente. Um ressonador dielétrico para ser utilizado em circuitos de microondas deve possuir alto valor da constante dielétrica ($\epsilon_r > 20$), elevado fator de qualidade devido às perdas dielétricas ($Q \geq 2000$) e baixo coeficiente da frequência de ressonância com a temperatura. ($\tau_f \approx \pm 5$ ppm/°C) [1].

No Laboratório Associado de Sensores e Materiais junto com o Laboratório Associado de Plasma, do INPE, estudos na área de ressonadores dielétricos (RDs) de microondas têm sido implementados nos últimos anos. Este projeto de iniciação científica tem como objetivo continuar a linha de pesquisa na área de RDs, em particular os confeccionados de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) [2,3]. Na confecção do nanotitanato de bário utilizamos como matéria-prima – carbonato de bário (BaCO_3) e óxido de titânio (TiO_2) na fase cristalográfica rutílio, para obter cerâmicas com baixas perdas dielétricas e estáveis em frequência. Utilizamos dopagem de nióbio em concentração ainda não pesquisada em nosso laboratório, como também, o rutílio como componente.

Os corpos de prova foram produzidos em matrizes cilíndricas com diferentes diâmetros das amostras para certificar que a constante dielétrica não varia numa larga faixa de frequências de microondas, além de obter uma faixa larga útil de frequências para aplicação em circuitos de microondas. A mistura dos pós foi efetuada a partir de matérias primas nacionais, e em seguida, teve lugar a sua homogeneização e a compactação uniaxial das amostras por aplicação de pressão (40 MPa) em matrizes cilíndricas.

A prensagem isostática (300 MPa) das amostras foi realizada na Divisão de Materiais (AMR), no Centro Técnico Aeroespacial (CTA), enquanto a sinterização das amostras e a caracterização em relação à microestrutura e formação de fases foi realizada no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS); e por último, a caracterização dielétrica em frequências de microondas, no Laboratório Associado de Plasma (LAP).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ressonadores Dielétricos

Um dos mais recentes avanços em miniaturização de circuitos de microondas foi o aparecimento dos RDs. Tais dispositivos poderão ser utilizados como osciladores locais ou filtros para circuitos de telecomunicações, inclusive de satélites. Eles filtram, selecionam e sintonizam frequências em ressoadores, osciladores, amplificadores, antenas e filtros de microondas. O RD quando aplicado em um circuito de microondas deve apresentar alta estabilidade em frequência, baixo ruído, peso e tamanho reduzido, qualidades compatíveis para comunicação via satélite.

Um RD para ser utilizado em transferência de microondas deve possuir [4]:

- Alto valor da constante dielétrica ($\epsilon_r > 20$): que permite reduzir o tamanho do RD, porque o valor do comprimento de onda no espaço (λ_0) é multiplicado pelo inverso da raiz quadrada da constante dielétrica ($\lambda = \lambda_0 / (\epsilon_r)^{1/2}$) no interior do RD; para obter a miniaturização e assegurar que a energia eletromagnética esteja confinada no RD;
- Elevado fator de qualidade devido às perdas dielétricas ($Q \geq 2000$) ou inverso da tangente de perdas ($\tan \delta = 1/Q$), para assegurar a seletividade da frequência de ressonância, permitindo a redução de ruídos e interferências; e
- Baixo coeficiente de frequência de ressonância com a temperatura ($\tau_f \approx \pm 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$): pois, a estabilidade térmica da frequência assegura a confiabilidade do componente mesmo quando sujeito às variações da temperatura de operação.

Os RDs podem ter várias formas: cilíndrica, tubular, retangular e esférica, sendo a primeira forma a mais difundida. As amostras foram produzidas em formato cilíndrico com uma relação em torno de $H/D \sim 0,4$ onde H é a altura e D é o diâmetro. Através de simulações computacionais verificou-se que uma relação H/D muito menor ou muito maior que 0,4, ocorre o aparecimento de modos evanescentes (oscilações não-propagantes) [1] e na prática, a faixa útil de frequência tende a tornar-se muito estreita fazendo com que a frequência de ressonância do modo ressonante de operação (em geral o modo fundamental) possa estar muito próximo das frequências de outros modos mais altos espúrios e desta forma poderia haver uma interferência indesejável no sinal. Produziram-se amostras a verde (não-sinterizadas) em matrizes com dois

diâmetros distintos de 10 mm e 13 mm, para certificar que a constante dielétrica não varia numa larga faixa de frequências de microondas, além de ampliar a faixa útil de frequências.

Um modo ressonante geralmente usado em RDs cilíndricos é denotado como $TE_{01\delta}$ (ou sua variante TE_{011}) que é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicações em telecomunicações. As distribuições das linhas de campo elétrico e de campo magnético para o modo TE_{011} são mostrados na Figura 2.1: o campo elétrico descreve círculos concêntricos no interior do RD e o campo magnético ultrapassa os seus limites.

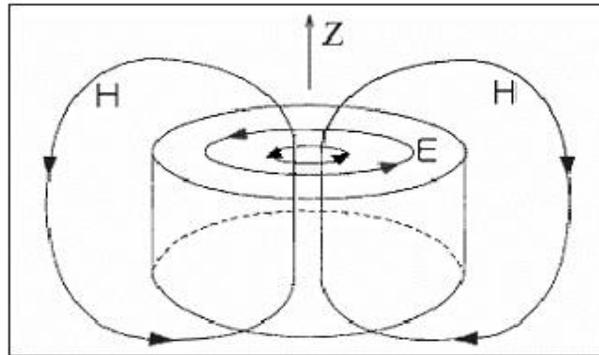


Figura 2.1 – Distribuições das linhas dos campos elétricos e magnéticos do modo eletromagnético TE_{011}

2.2 Ressonadores Dielétricos de Nanotitanato de Bário

As cerâmicas do sistema BaO-TiO₂ quando sinterizadas podem formar mais de uma fase [5]. O conceito de fase se relaciona a uma porção homogênea de um sistema que tem características químicas e físicas semelhantes. Cerâmicas com duas fases geram microfraturas e contornos de grão, isto altera negativamente as propriedades dielétricas da cerâmica. A formação de fases em um sistema está diretamente relacionado com a energia de Gibbs, ou seja, com a entalpia e entropia do sistema. Isto indica que as propriedades finais da cerâmica se relacionam com a temperatura de processamento e/ou com composição molar da amostra [6]. Logo é de fundamental interesse produzir amostras com uma única fase, principalmente aquela que apresenta as melhores características em microondas. Na década de 80, *O'Bryan e Thomson* foram os pioneiros no estudo de parâmetros para processar cerâmicas de nanotitanato de bário homogêneo [7]. As matérias-primas utilizadas foram carbonato de bário (BaCO₃) e óxido de titânio (TiO₂). O carbonato de bário ao ser aquecido libera gás carbônico (CO₂) e óxido de bário (BaO), este processo é denominado calcinação. O óxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalográficas: anatásio, rutílio e brookita. No nosso trabalho foi utilizado somente o rutílio, cuja comparação com o anatásio é mostrada na figura 2.2.1 [12]

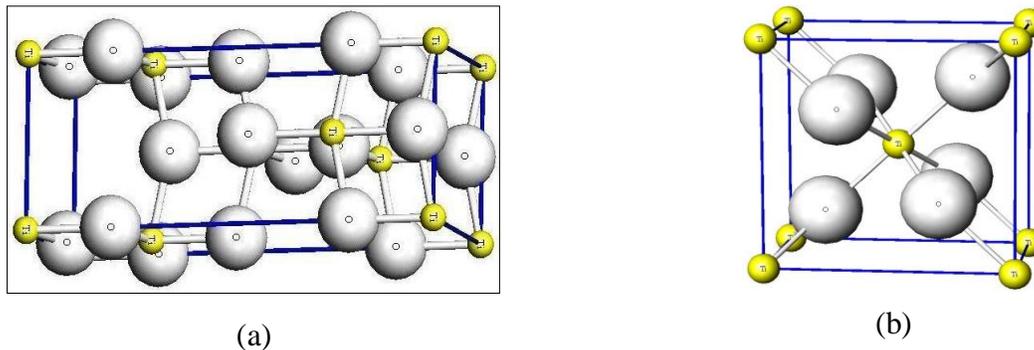


Figura 2.2.1 – Fases cristalográfica do óxido de titânio: a) fase anatásio e b) rutílio

Alguns pesquisadores acreditam que em torno de 800° C o anatásio modifica-se para rutílio, mas isto ainda é muito polêmico [8], parece que não forma um rutílio perfeito. Em nosso trabalho utilizamos o óxido de titânio na forma rutílio, pois de acordo com a literatura, esta fase apresentada um maior fator Q. Na literatura, verifica-se que cerâmicas dielétricas produzidas com

anatásio apresentam maior condutividade elétrica que cerâmicas produzidas com rutílio, isto gera uma maior perda dielétrica [9].

3 MATÉRIAS-PRIMAS E MÉTODOS

3.1 Matérias-Primas e Equipamentos

As matérias-primas utilizadas para preparar os ressoadores dielétricos foram: BaCO_3 (doado pela Certronic S.A., Diadema - SP), TiO_2 (fornecido pela KRONOS TITAN GmbH) e Nb_2O_5 (fornecido pela CBMM- Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração Ltda.).

Os equipamentos utilizados para o processamento e caracterização foram:

- Moinho centrífugo de bolas, marca Retsch, modelo S100 (LAS/CTE/INPE);
- Evaporador rotativo, marca Tecnal, modelo TE-210 (LAS/CTE/INPE);
- Peneira granulométrica, marca Bertel, modelo ABNT 100 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa uniaxial de laboratório, marca Tecnal, modelo TE – 098 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa isostática, marca Wika, modelo 83.21 (AMR/IAE/DCTA);
- Forno tipo câmara, marca Carbolite, modelo HTF 1800 (LAS/CTE/INPE);
- Difratorômetro de raios X, marca Phillips, modelo PW3710 (LAS/CTE/INPE);
- Microscópio de Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-5310 (LAS/CTE/INPE);
- Analisador de Rede Vetorial, marca Agilent, modelo N-5230C

3.2 Composição molar

De acordo com o diagrama de fases (Figura 3.2) a obtenção de uma cerâmica pura de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ocorre numa estreita faixa de composição, tornando difícil o seu processamento.

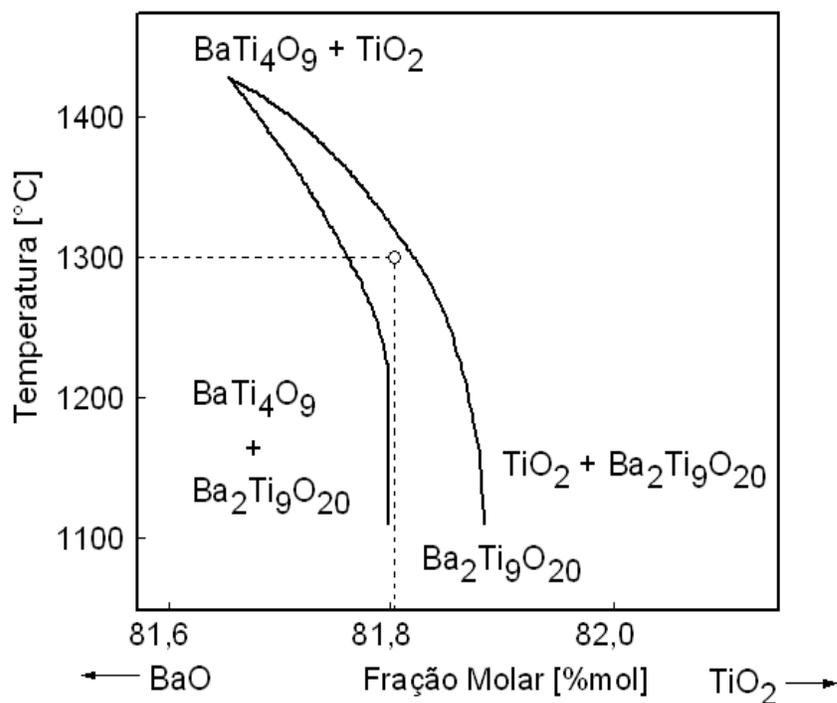


Figura 3.2.1 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO₂.

Fonte: O'Bryan e Thomson (1983) [7].

Para a preparação do $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ puro foi utilizada composição molar de 18,2% de BaO + 81,8% de TiO₂ (rutilo) em temperatura de 1300° C [7].

No presente trabalho, foram investigadas amostras de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ puro e com a adição de teores de nióbio (1% e 5% em mol). As amostras foram dopadas com nióbio, pois este como o cálcio e o tântalo nas cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ melhoram suas características dielétricas em microondas. A massa a ser utilizada, conservando a relação H/D estabelecida, é de 1,8g e 0,85g de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. A adição do dopante (Nb_2O_5) não irá interferir na massa final da amostra.

Para determinar a massa de BaCO_3 e TiO₂ é necessário calcular os valores da massa atômica e relacionar através de uma regra de três com a massa de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$.

A tabela 3.2.1 apresenta a descrição da quantidade de massa utilizada de cada matéria-prima.

Tabela 3.2.1 – Massas das matérias-primas

| Diâmetro [mm] | Matéria-Prima [g] | | Dopante [g] | |
|--------------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| | BaCO₃ | TiO₂ | 1%Nb₂O₅ | 5%Nb₂O |
| <i>10</i> | 0,3270 | 0,5958 | 0,0085 | 0,0425 |
| <i>13</i> | 0,6926 | 1,2618 | 0,0180 | 0,0900 |

Na tabela 3.2.2 temos a descrição da identificação utilizada em relação a cada diâmetro e a cada composição molar.

Tabela 3.2.2 – Identificação das amostras

| Identificação | Composição molar | Diâmetro [mm] |
|----------------------|--|----------------------|
| RA0 | BaCO ₃ + TiO ₂ | 13 |
| RB0 | BaCO ₃ + TiO ₂ | 10 |
| RA1 | BaCO ₃ + TiO ₂ + 1% Nb ₂ O ₅ | 13 |
| RB1 | BaCO ₃ + TiO ₂ + 1% Nb ₂ O ₅ | 10 |
| RA5 | BaCO ₃ + TiO ₂ + 5% Nb ₂ O ₅ | 13 |
| RB5 | BaCO ₃ + TiO ₂ + 5% Nb ₂ O ₅ | 10 |

O fluxograma abaixo mostra os procedimentos gerais para o processamento e caracterização das cerâmicas pesquisadas neste trabalho.

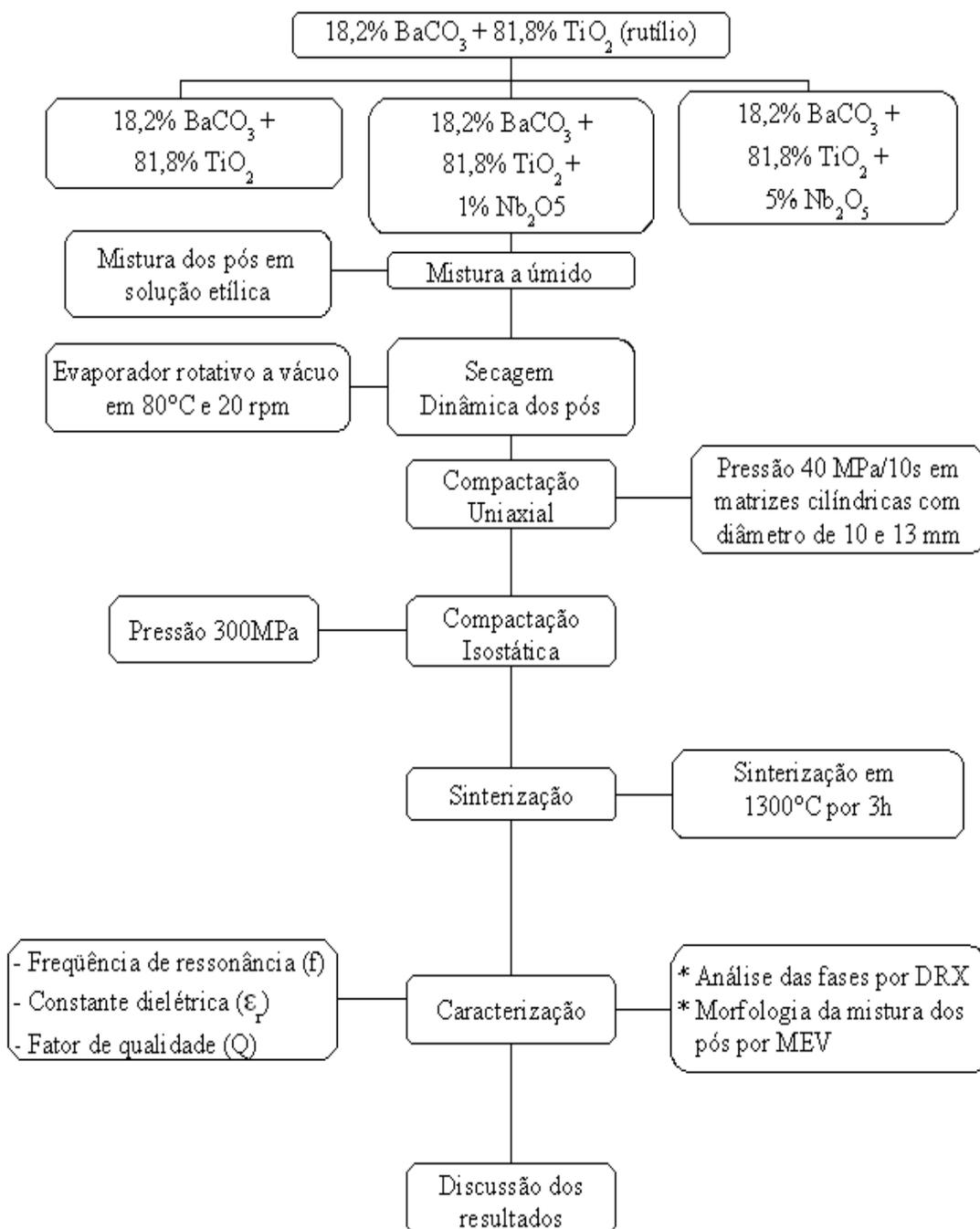


Figura 3.2.2 – Fluxograma geral do processamento e caracterização dos pós.

3.3 Método de Mistura dos Pós

A mistura dos pós foi realizada em um moinho centrífugo de bolas Retsch S100. Para homogeneizar a solução (BaCO_3 , TiO_2 , álcool etílico) foi utilizado esferas de diâmetro igual a 30 mm, com velocidade de 200 rpm por um período de 4h.

3.4 Método de secagem

Para a secagem utilizou-se um evaporador rotativo em vácuo, que realiza uma secagem em modo dinâmico e controlado. A solução foi colocada em um balão específico para este equipamento, o qual contém uma aleta interna que auxilia a total homogeneização e posterior quebra dos aglomerados formados.

A temperatura utilizada na secagem foi de 80°C com velocidade de rotação de 20 rpm .

3.5 Método de Granulação

Após a etapa de secagem, o sólido foi passado por uma peneira ABNT 100 para desagregar aglomerados provenientes da secagem, tornando o pó mais fino e homogêneo. Devem-se evitar os aglomerados, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor gerando falhas internas após a sinterização.

3.6 Método de Prensagem

Para a obtenção de uma amostra com estado de compactação adequado, o pó deve possuir uma elevada fluidez e uma elevada densidade de preenchimento.

O método de granulação influencia no tamanho das partículas, na forma e textura dos aglomerados. Esses fatores, por sua vez, influenciam na etapa de prensagem e nas características microestruturais da cerâmica obtida.

Foram utilizados dois tipos de prensagens: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática.

- Prensagem uniaxial: o pó é compactado por uma pressão aplicada ao longo de uma única direção, que faz com que a peça formada assuma a forma de um molde metálico.
- Prensagem isostática: o material pré-prensado é colocado em um molde de borracha e a pressão é aplicada por um fluido, isostaticamente (isto significa que a pressão possui a

mesma magnitude de força em todas as direções). Essa prensagem minimiza os gradientes de compactação na amostra.

Os valores de pressão utilizados foram de 40 MPa na prensagem uniaxial e de 300 MPa na prensagem isostática, como também o foram em experimentos anteriores a esse presente trabalho [4].

3.7 Método de Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico de corpo compactado. Este processo ocorre mediante a coalescência das partículas de pó para formar uma massa densa. O processo de sinterização traz alterações significantes ao material cerâmico:

- Redução na área específica total;
- Redução no volume aparente total;
- Redução dos poros intergranulares;
- Aumento na resistência mecânica;
- Diminuição no peso da amostra.

Após a prensagem as partículas do pó se tocam umas às outras (Figura 3.7.1). Iniciando a sinterização ocorre a formação de empescoamentos ao longo das regiões de contato entre partículas adjacentes (Figura 3.7.2). Formam-se então os contornos de grão dentro de cada pescoço e cada interstício entre as partículas se torna um poro. Durante a sinterização, as partículas se unem em um contato cada vez mais íntimo, o que reduz a porosidade da cerâmica (Figura 3.7.3). A força motriz para o processo de sinterização é a redução da área superficial total das partículas; a energia de superfície é maior em magnitude do que a energia do contorno de grão [6,10,11].

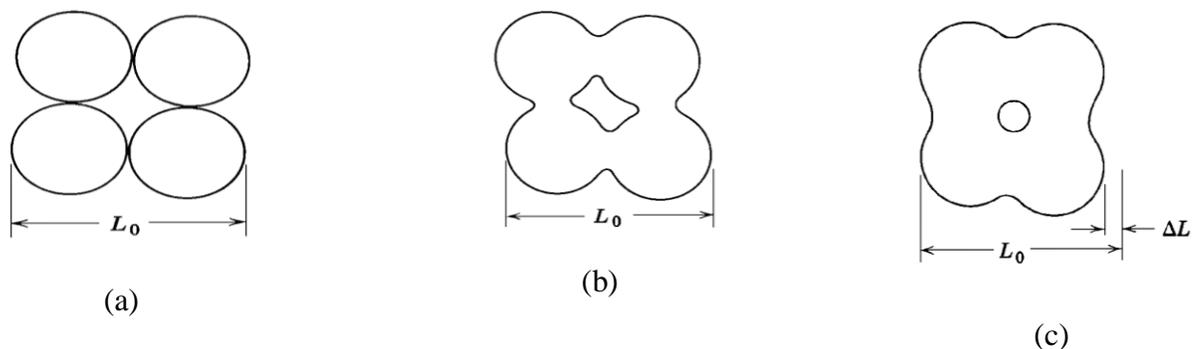


Figura 3.7 – Estágios de sinterização por fase sólida: a) fase inicial; b) fase intermediária; c) fase final

Como o carbonato de bário, BaCO_3 irá decompor-se e liberar gás carbônico, CO_2 , a massa final após a sinterização será menor que a massa inicial.

Neste trabalho a sinterização foi realizada na temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [3,7].

3.8 Método de Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de análise não-destrutiva, onde nos permite identificar os elementos dos compostos químicos e as fases cristalográficas presentes na amostra.

Os difratogramas obtidos mostram picos que surgem quando o conjunto de planos cristalográficos é satisfeito, desta forma, a identificação do material analisado ocorre com a comparação entre o difratograma e as fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.9 Método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem como objetivo analisar a microestrutura, formato e tamanho de grãos e poros. A imagem é obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra. Porém, para que isso ocorra, é preciso que o material seja recoberto de uma fina camada de um metal condutor e pouco sensível à oxidação (utilizamos o ouro), tornando a amostra condutora elétrica e permitindo que ocorra a reflexão do feixe de elétrons.

3.10 Método de Caracterização dos Ressonadores Dielétricos em Microondas

A técnica seguinte permite medir os parâmetros de microondas exigidos neste trabalho. As medições em frequência de microondas foram realizadas conforme a montagem experimental mostrado na figura 3.10.1.

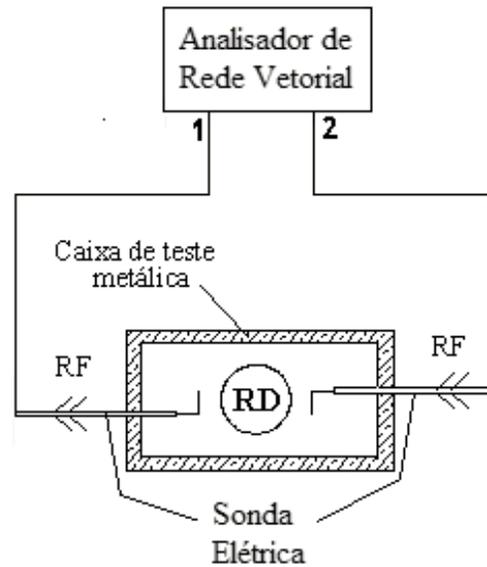


Figura 3.10.1 – Montagem experimental geral para caracterização de RD em microondas.

No teste, o ressonador é excitado por meio de uma antena na forma de uma sonda elétrica com um baixo acoplamento, mas de forma que não degrade as características do espectro. Uma outra antena é usada como um dispositivo receptor para detectar o sinal irradiado pelo ressonador.

A Figura 3.10.2 apresenta o sistema de medidas com o analisador de rede e caixa de testes.



Figura – 3.10.2 Sistema de medidas com analisador de rede e caixa de teste

3.11 Determinação da Constante Dielétrica

A cerâmica dielétrica é colocada entre duas placas metálicas paralelas, como mostra a figura 3.11.1, que são acondicionadas numa caixa de teste.

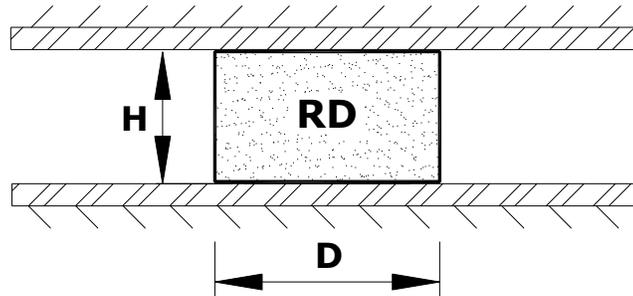


Figura 3.11.1 - Representação do RD entre placas metálicas paralelas

A constante dielétrica ou a permissividade relativa do meio é a capacidade de um material armazenar o potencial elétrico sob a forma de um campo elétrico. A força de atração ou repulsão é inversamente proporcional a essa constante.

Há uma equação de onda para as condições de contorno (Figura 3.11.1): região dielétrica interna (RD com constante dielétrica ϵ) e região externa - ar (com constante dielétrica $\epsilon_{ar} = 1$) [4]. Aquela equação relaciona a frequência de ressonância f com a constante dielétrica ϵ e as dimensões do ressonador (altura H e diâmetro D) [1]. Com o valor da medição da frequência de ressonância determina-se a constante dielétrica. Esse cálculo pode ser feito pelo aplicativo “Mathematica”. A precisão do valor da constante dielétrica depende da precisão das medidas da frequência de ressonância e das dimensões do RD (altura e diâmetro).

3.12 Determinação do Fator de Qualidade

O fator de qualidade não-carregado medido (Q_0) equivale ao fator Q devido às perdas dielétricas. Na sua medição usa-se a mesma caixa de teste utilizada na medição da constante dielétrica, mas particularmente, neste caso o RD é colocado entre placas de poliestireno (Figura 3.12.1) material este que é praticamente transparente à microondas e que serve para evitar perdas nas paredes metálicas.

A caixa de teste é revestida com ouro por processo de eletrodeposição, pelo fato do ouro ter uma alta condutividade elétrica, além de não oxidar facilmente, e também diminuir as perdas metálicas.

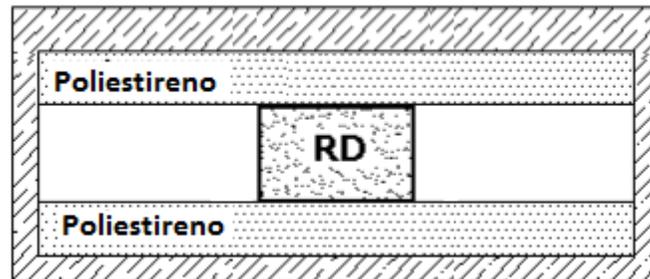


Figura – 3.12.1 Representação esquemática do RD entre placas de poliestireno para determinação do fator de qualidade não-carregado

O fator de qualidade Q é um parâmetro importante que diz respeito à seletividade e o desempenho de um circuito ressonante. O fator Q relaciona a energia armazenada (W) num ressonador e a potência dissipada por ciclo (P_d), ou seja: $Q = \omega W/P_d$, onde $\omega = 2\pi f$ - é a frequência angular de oscilação [13].

A determinação do fator (Q_0) é baseada nas medições das frequências nos pontos de meia-potência do espectro do modo ressonante detectado (Figura 3.12.2), ou correspondentemente aos pontos de -3 dB (decibéis). O fator Q não-carregado (Q_0), que corresponde ao inverso da tangente de perdas do material dielétrico ($Q_0 \approx 1/\tan \delta$), está relacionado com o Q carregado (Q_c), através da relação: $Q_0 = Q_c(1 + \beta)$, onde β é o coeficiente de acoplamento entre o RD e o circuito externo de microondas. O fator Q carregado leva em conta o carregamento do circuito pelas antenas. Na condição de acoplamento fraco $\beta \approx 0$, logo $Q_0 \approx Q_c$.

O fator de qualidade (Q) é determinado experimentalmente, segundo a equação $Q = f_0/(f_1 - f_2)$,

onde :

$(f_1 - f_2)$ – a largura de faixa nos pontos de meia-potência do espectro de ressonância;

f_0 – a frequência de ressonância.

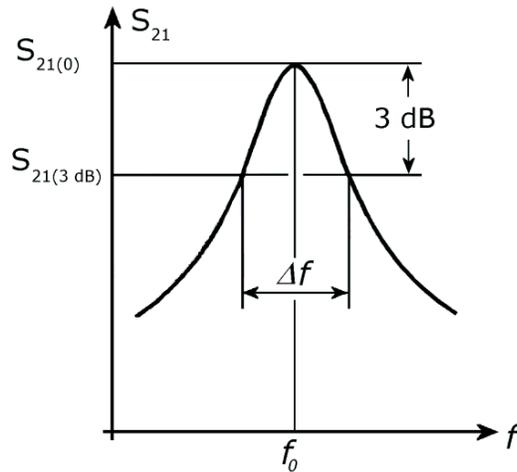


Figura 3.12.2 – Representação da forma de medição das frequências nos pontos de -3dB

3.13 Determinação da Faixa de Frequência de Ressonância por Sintonia Mecânica

A configuração da caixa metálica a ser utilizadas para determinar a faixa de sintonia em frequência do RD é mostrada na Figura 3.12.1. Esta configuração é formada por três meios - RD, substrato dielétrico e camada de ar, onde o RD é acoplado a uma microlinha de transmissão em fita, gravada sobre um substrato de alumina por processo de microeletrônica em níquel-cromo-ouro.

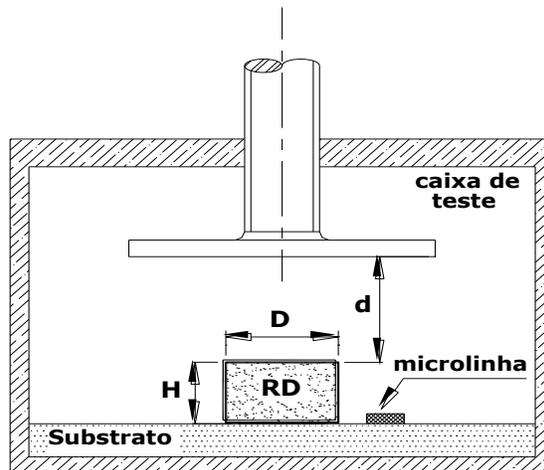


Figura 3.13.1 – Representação esquemática da caixa de teste para determinar a faixa de frequência por sintonia mecânica.

A sintonia da frequência ocorre com a aproximação do plano condutor superior, que perturba o campo eletromagnético e modifica a sua frequência de ressonância. A faixa de sintonia é importante para aplicação imediata dos ressoadores dielétricos confeccionados em função de suas dimensões e constantes dielétricas em osciladores e filtros de microondas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações das amostras cerâmicas e os resultados obtidos nos testes de microondas.

A Figura 4.1 apresenta o conjunto de amostras de RDs confeccionados e testados neste trabalho.



Figura 4.1 - Conjunto de amostras de RDs confeccionados

4.1 Análise por difração de raios X

O método de análise por difração de raios X se caracteriza pela sua grande importância no desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações como RDs. As fases presentes nas amostras após sinterizadas podem ser observadas nos difratogramas das figuras 4.1.1, 4.1.2 e 4.13:

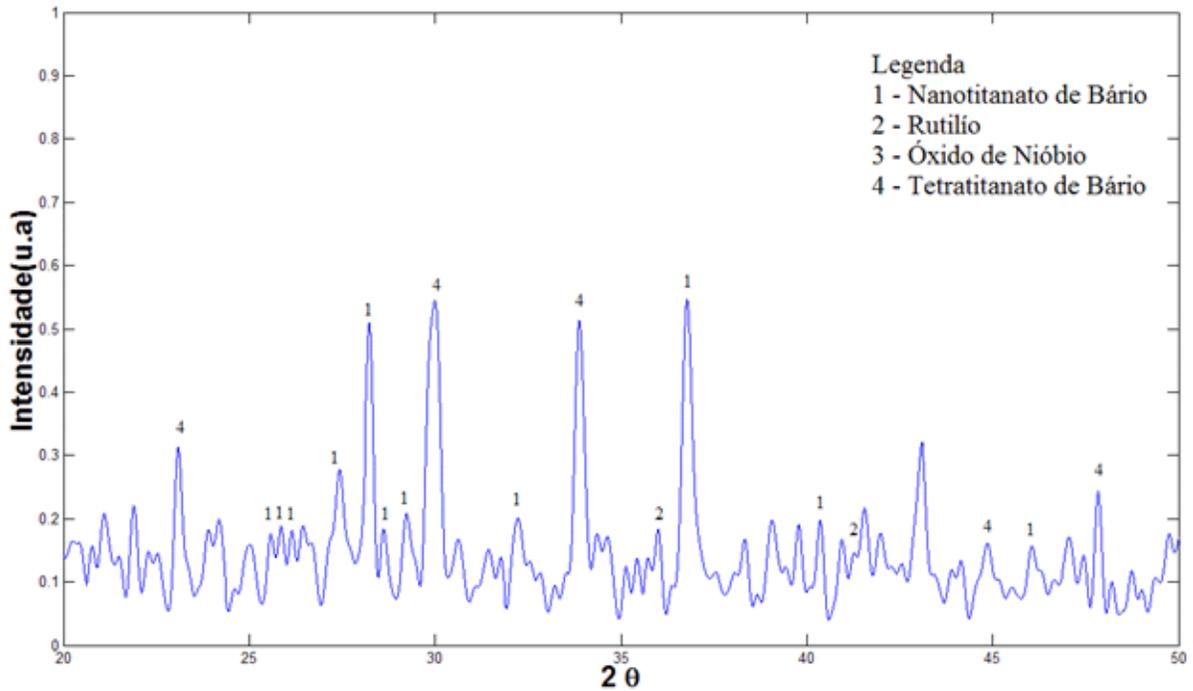


Figura 4.1.1 – Difratograma de raios X para a cerâmica sem dopagem

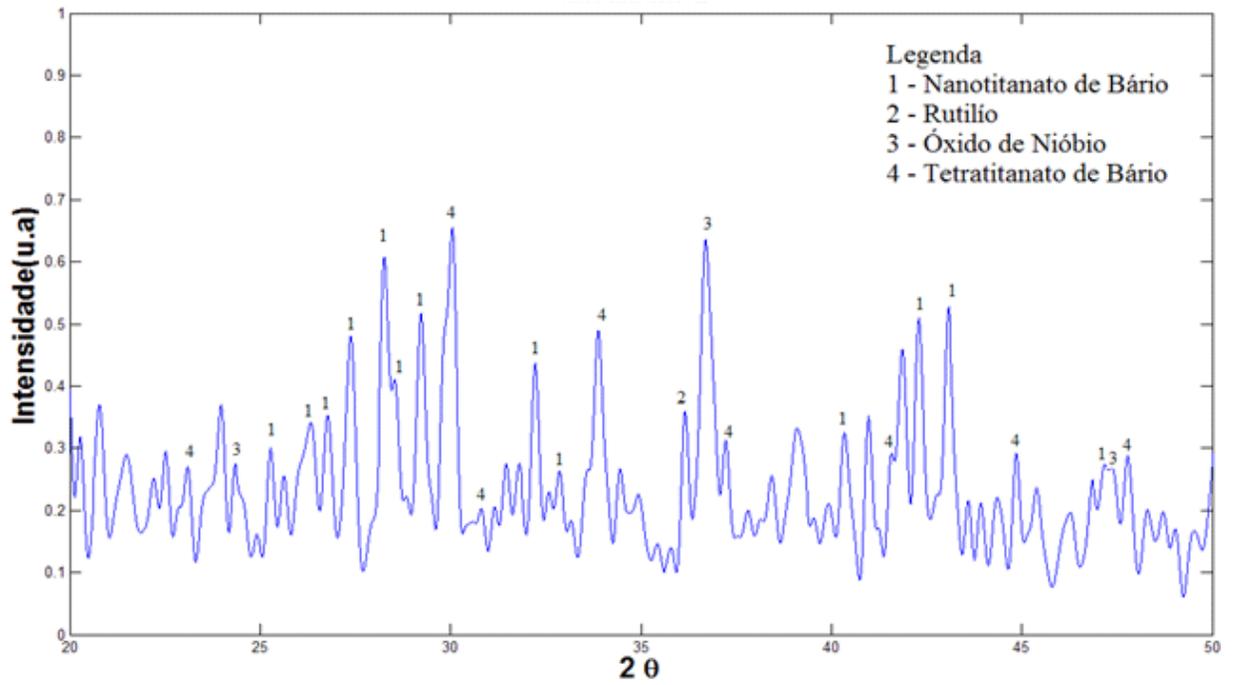


Figura 4.1.2 – Difratoograma de raio X para a cerâmica com 1% de dopante

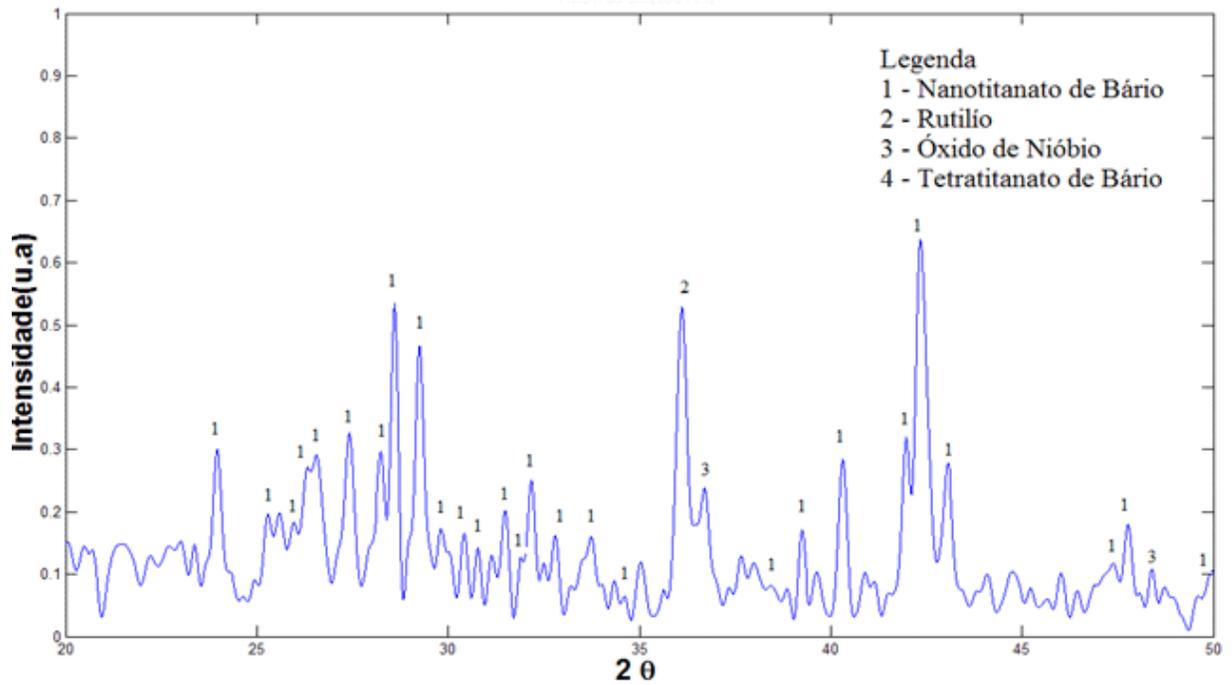


Figura 4.1.3 – Difratoograma de raio X para a cerâmica com 5% de dopante

Verifica-se que em todas as amostras produzidas há a presença do nanotitanato de bário como fase majoritária, mas encontram-se alguns traços de tetratitanato de bário (BaTi_4O_9) e rutilo que não reagiu, além de outros elementos não-identificados que possam fazer parte do sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Nos difratogramas das figura 4.1.2 e 4.1.3 observam-se a presença de picos da fase óxido de nióbio. Mas na figura 4.1.3 podemos observar que o aumento da quantidade de nióbio promoveu uma redução da fase tetratitanato de bário, que tem por característica de não possuir tão boas características em microondas em comparação com o nanotitanato de bário.

4.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras abaixo mostram as microestruturas das cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ pura e com dopagem de 1% e 5% de nióbio.

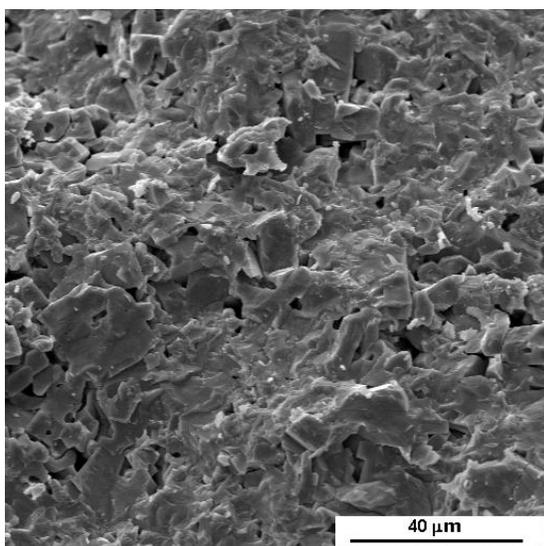


Figura 4.2.1 – micrografia da amostra RA0

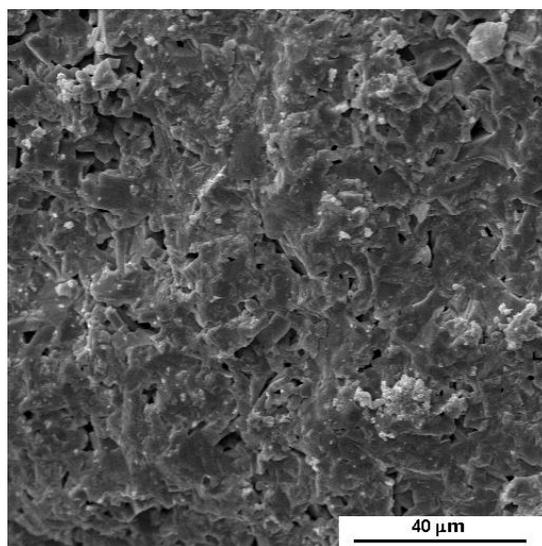


Figura 4.2.2 – Micrografia da amostra RB0

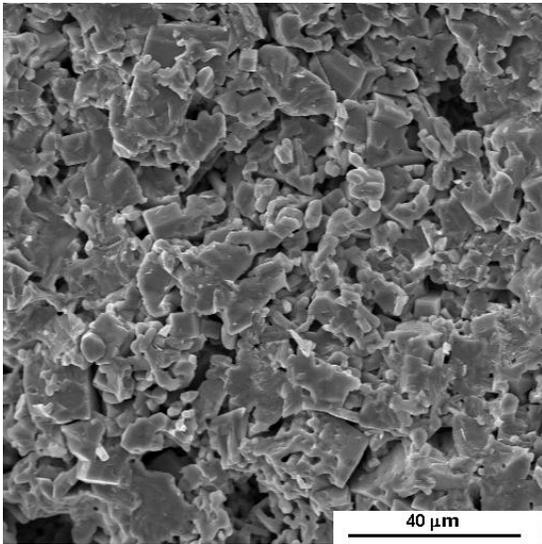


Figura 4.2.3 - Micrografia da amostra RA1

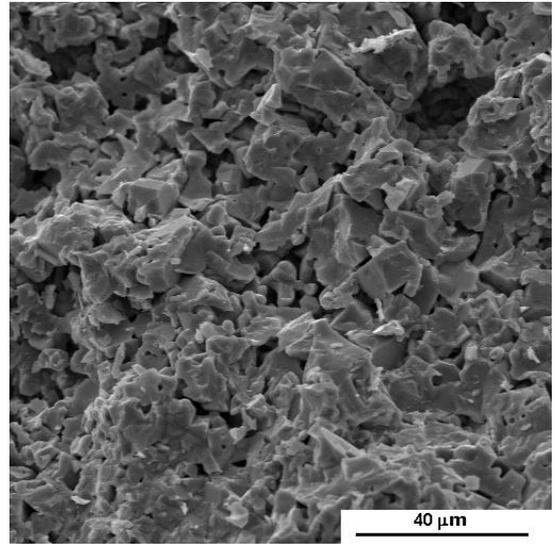


Figura 4.2.4 - Micrografia da amostra RB1

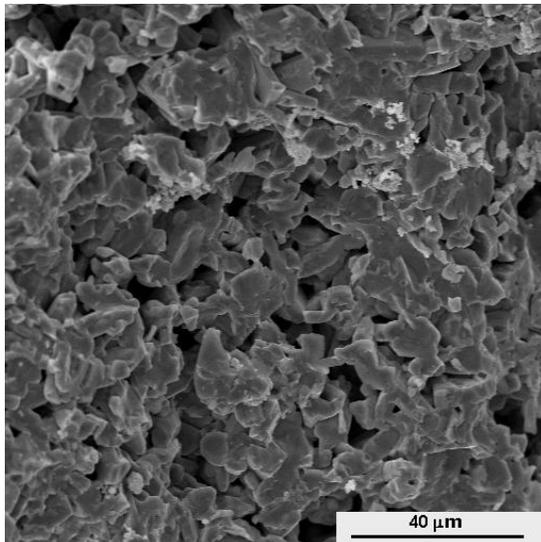


Figura - 4.2.5 - Micrografia da amostra RA5

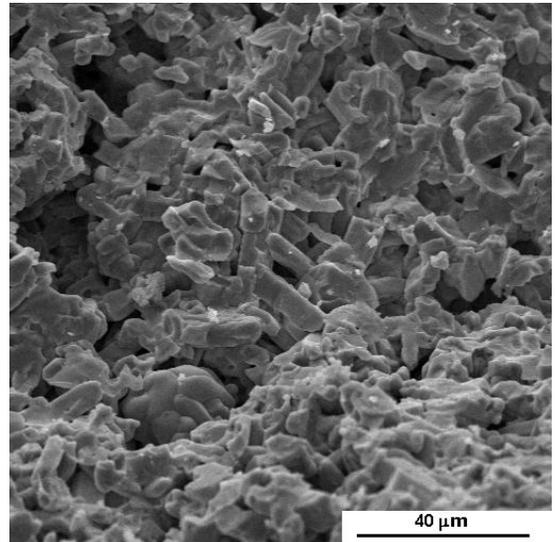


Figura 4.2.6 – Micrografia da amostra RB5

Nas micrografias obtidas podemos observar o efeito da adição do nióbio na matriz de nanotitanato de bário: a análise da superfície de fratura mostrou um aumento na quantidade de poros, isto muito provavelmente ocorreu por causa do aumento da porcentagem de dopante. Essa porosidade também pode ser atribuída à alta temperatura de sinterização, a qual pode ter provocado a volatilização de alguns elementos durante a sinterização.

4.3 Medição de parâmetros dielétricos em microondas

4.3.1 Propriedades dielétricas

As perdas dielétricas são causadas por fenômenos intrínsecos e extrínsecos. Os fenômenos intrínsecos são os ocorridos pela própria estrutura dos materiais, enquanto que os fenômenos extrínsecos são causados por elementos induzidos no processo de fabricação como: poros, fases secundárias, tamanho de grão, vacância de oxigênio, entre outros. Neste projeto, temos como objetivo estudar cerâmicas de $Ba_2Ti_9O_{20}$ à base de TiO_2 na fase cristalográfica rutílico. Segundo a literatura, as cerâmicas produzidas com TiO_2 na fase rutílico apresentam uma menor perda dielétrica do que aquelas produzidas com TiO_2 na fase anatásio [9].

A Tabela 4.3.1 apresenta os valores medidos dos parâmetros dos RDs confeccionados neste trabalho.

Tabela 4.3.1– Valores medidos dos parâmetros dos RDs.

| Amostra RD | Diâmetro [mm] | Altura [mm] | f[GHz] → ϵ | Q@f[GHz] | Faixa de sintonia[GHz] |
|-------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| <i>RA0</i> | 10,38 | 4,74 | 7,2273 → 34,6 | 3820@6,80 | 5,780 – 6,745 |
| <i>RB0</i> | 8,05 | 3,65 | 9,3524 → 34,6 | 1950@7,85 | 7,350 – 8,580 |
| <i>RA1</i> | 10,65 | 4,97 | 7,7970 → 27,5 | 2770@6,90 | 6,230 – 7,290 |
| <i>RB1</i> | 8,30 | 3,77 | 10,1025 → 27,9 | 1820@7,80 | 7,910 – 9,290 |
| <i>RA5</i> | 10,89 | 5,19 | 8,0459 → 24,0 | 2350@6,80 | 5,510 – 7,640 |
| <i>RB5</i> | 8,43 | 4,02 | 10,4148 → 23,9 | 1720@7,80 | 8,110 – 9,460 |

As Figuras 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 retratam os espectros de ressonância das amostras RA0, RA1 e RA5 para determinação de suas respectivas constantes dielétricas.

Os corpos de prova foram produzidos mantendo uma relação de 0,40 entre altura e diâmetro, que depois de sinterizados aquela relação variou em torno de 0,45. A confecção das amostras com dois diâmetros distintos teve como objetivo aumentar a faixa de frequência de operação dos RDs obtida por sintonia mecânica como também, verificar se a constante dielétrica permanece invariável numa larga faixa de frequências. Desta forma, os ressoadores RA0 e RB0 cobrem respectivamente as faixas de frequências 5,780 - 6,745 GHz e 7,3500 – 8,5800 GHz, os RDs RA1 e RB1, as faixas 6,230 – 7,290 GHz e 7,910 - 9,290 GHz, respectivamente e por último, os RDs RA5 e RB5, as faixas 5,510 – 7,640 GHz e 8,110 – 9,460 GHz, respectivamente. Cada dupla de RDs sem dopante ou com a mesma quantidade daquele manteve praticamente o mesmo valor da constante dielétrica, alguma discrepância pode ter ocorrido devido alguma pequena irregularidade nas dimensões de uma das amostras ou um paralelismo não totalmente perfeito das suas faces.

A Figura 4.3.4 retrata a frequência sintonizada em 6 GHz tomada da faixa útil por sintonia mecânica com o RD acoplado a uma microlinha de transmissão.

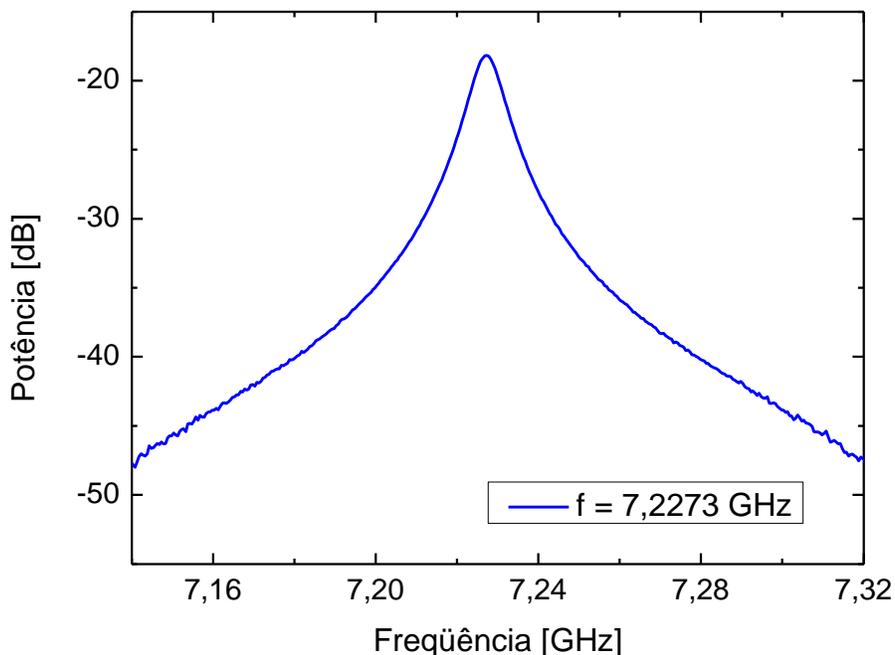


Figura 4.3.1 – Espectro de ressonância da amostra RA0

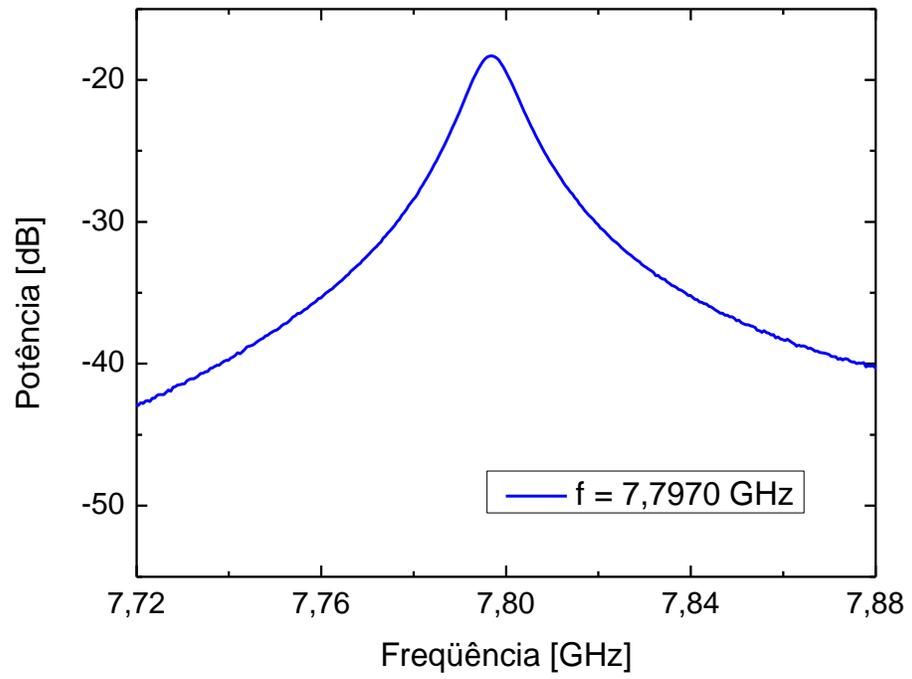


Figura 4.3.2 – Espectro de ressonância da amostra RA1

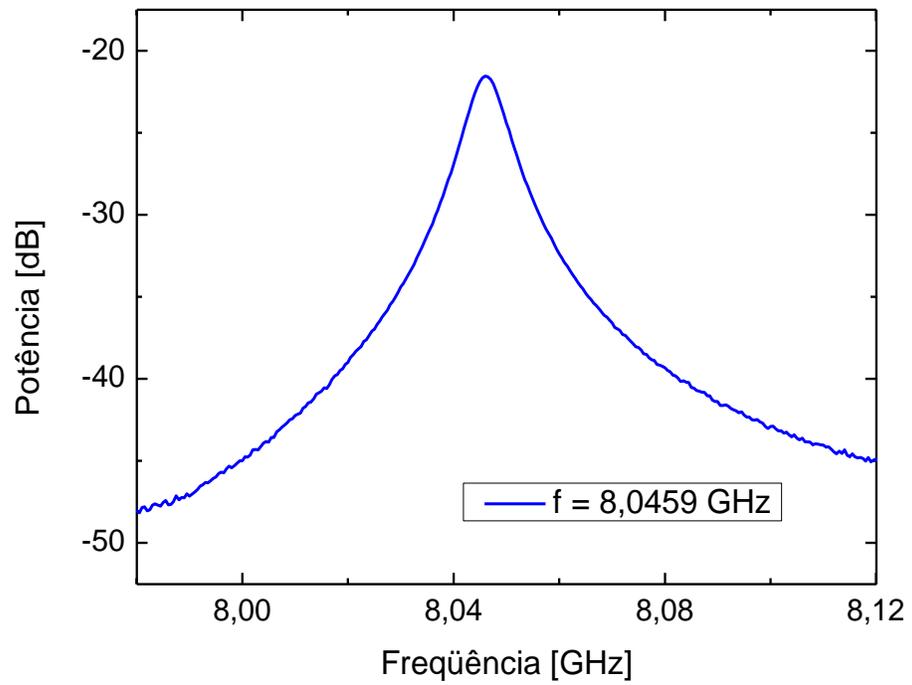


Figura 4.3.3 – Espectro de ressonância da amostra RA5

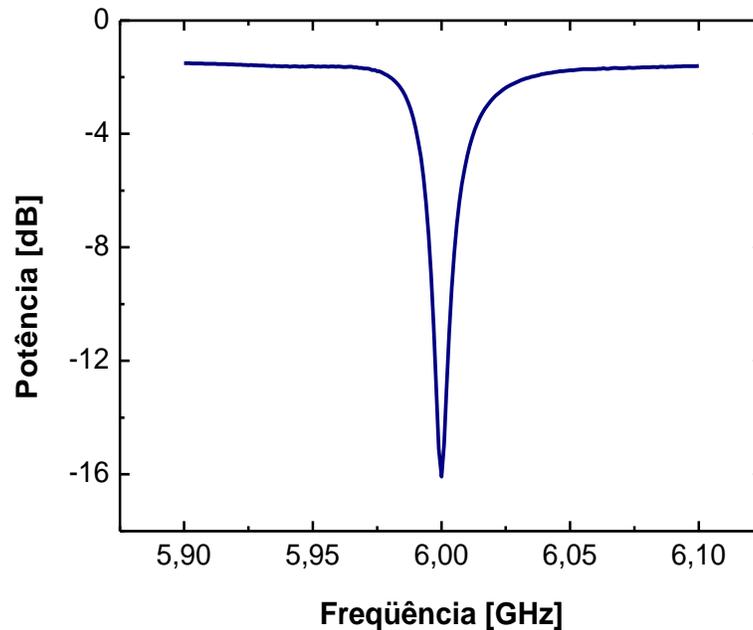


Figura 4.3.4 – Freqüência sintonizada em 6 GHz

Na tabela verifica-se que os ressoadores com dimensões menores possuem o seu respectivo fator Q de menor valor. Tal fato era esperado porquanto as perdas dielétricas aumentam com a freqüência. A freqüência de ressonância em geral, por sua vez, varia em função dos parâmetros físicos (diâmetro e espessura) e do valor da constante dielétrica do RD.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se dizer que os objetivos do foram alcançados, principalmente pela aquisição da fase nanotitanato de bário. Esta fase de nanotitanato de bário foi obtida a partir do TiO_2 na forma de rutílio, que tem por características apresentar valores elevados do fator Q quando comparado com a fase anatásio. Entretanto, os valores obtidos são considerados inferiores aos propostos na literatura [8-9]. Isso está relacionado com os parâmetros de sinterização que necessitam ser estudados e controlados mais rigorosamente. Esse fato pode ser confirmado nos difratogramas de raios X (Figuras 4.1.1 a 4.1.3), onde podemos observar picos da fase nanotitanato de bário com bases largas (2θ) caracterizando baixa cristalinidade da fase. Quando da adição de óxido de nióbio no sistema podemos observar que o mesmo não promoveu melhoria das propriedades. Esses resultados podem estar relacionados às propriedades intrínsecas do nióbio e melhor controle das condições de sinterização com objetivo de diminuir a porosidade e também quando da obtenção dos picos

fase cristalina do nanotitanato de bário.

Em particular, o nióbio promoveu uma redução tanto no valor da constante dielétrica e como do fator de qualidade nas amostras. Esse fato pode estar relacionado às propriedades dielétricas intrínsecas do nióbio para a diminuição da constante dielétrica, enquanto que a redução do fator de qualidade está diretamente relacionada às porosidades observadas nas cerâmicas.

5 Conclusão

As cerâmicas produzidas neste trabalho obtiveram como fase majoritária o nanotitanato de bário, como previsto e desejado. Com adição de óxido de nióbio ao sistema obteve-se a redução da fase tetratitanato de bário, que tem por característica possuir valores inferiores quanto às propriedades dielétricas em microondas em relação ao nanotitanato de bário. Entretanto, com o aumento da adição de nióbio ao sistema houve um aumento na quantidade de poros nas amostras que provavelmente ocorreu através da volatilização do nióbio durante o processo de sinterização, fato que levou ao aumento das perdas dielétricas.

Os resultados das propriedades dielétricas mostraram que com adição do óxido de nióbio os valores de constante dielétrica e fator de qualidade diminuíram, quando comparado às amostras sem aditivo. Esses resultados podem estar relacionados com as propriedades intrínsecas do nióbio.

Os resultados obtidos nesse trabalho podem ser ainda melhorados se houver uma sistematização e controle rigoroso nos parâmetros de sinterização, para obter redução da porosidade quando da adição de óxido de nióbio ao sistema, que deve ter sido excessiva. Em futuros trabalhos a adição de nióbio não deverá superar o teor de 1%.

Ficou demonstrado, como previsto que a diminuição nas dimensões da cerâmica não influenciou no valor da constante dielétrica. As pequenas variações são devidas às irregularidades nas dimensões e pequenos defeitos nas superfícies das amostras, o que está coerente com a precisão dos valores das constantes dielétricas dos RDs comerciais que ficam em torno de $\pm 0,3-0,5$.

6 Próximas etapas

No próximo semestre serão realizadas as seguintes etapas do projeto:

- Medir a variação da frequência de ressonância com a temperatura nas amostras produzidas neste projeto;
- Comparar os resultados das amostras confeccionadas de rutilo e anatásio;
- Investigar outras concentrações de dopagens com nióbio;
- Investigar o efeito da dopagem de outros óxidos como de tântalo, magnésio, estanho;
- Produzir artigos científicos para congressos e revistas.

7 Agradecimentos

Venho expressar meus agradecimentos ao CNPq pela concessão da bolsa (PIBIC) que permitiu a realização deste trabalho. Aos meus orientadores Dr. Pedro José de Castro, Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono e Dr. José Vitor Cândido de Souza, pelos conhecimentos a mim transmitidos. Ao Dr. Sérgio Mineiro por toda a ajuda prestada na realização dos experimentos em laboratório. Ao LAS/CTE/INPE, LAP/CTE/INPE e AMR/IAE/DCTA pela utilização das suas instalações.

8 Bibliografia

- [1] CASTRO, P. J. *Ressoadores dielétricos e suas aplicações em osciladores de microondas*. 1989. *Tese de Doutorado* (Engenharia Elétrica) - Escola Politécnica, Depto. de Engenharia de Eletricidade, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [2] FONSECA, T. R.;NONO, M. C. A; CASTRO, P. J.; *Processamento e caracterização de cerâmicas de SrO-Nb₂O₅-Ba₂Ti₉O₂₀ para aplicação como ressoadores dielétricos de microondas*. São José dos Campos: INPE, 2005.(INPE-13028-PRE/8305).
- [3] KOLDAYEVA, Y.;*Processamento e caracterização de cerâmicas de Ba₂Ti₉O₂₀ sem e com dopagem de ZrO₂ para aplicação como ressoadores dielétricos de microondas*. 2005. *Dissertação de Mestrado* (Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência de Materiais e Sensores). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP (INPE-13182-TDI/1028).
- [4] CASTRO, P.J.; NONO, M.C.A. *Ressoadores dielétricos de cerâmicas especiais e sua caracterização em microondas*. In: 9^o Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica, 2000, João Pessoa. *Anais*. João Pessoa: SBMO/CEFET-PB, 2000, p. 465-469.
- [5] WONG-Ng, W. et al. Phase Equilibria and Crystallography of Ceramic Oxides. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. Gaithersburg. v. 106, n. 6, p. 1197-1134, nov./dez. 2001
- [6] CALLISTER, Jr. W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. 5^a. ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- [7] O'BRYAN, H. M.; THOMSON, J. "Ba₂Ti₉O₂₀ Phase Equilibria". *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 66, n. 1, p. 66-68, 1983.
- [8] WETCHAKUN, N.;PHANICHPHANT, S. "Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method". *Current Applied Physics*, p. 343-346, 2008
- [9] KIM, D. W.;KO, K. H.;KWON, D. K.;HONG, K. S. "Origin of microwave dielectric loss in ZnNb₂O₆-TiO₂". *Journal of the American Ceramic Society*, vol.85, n. 5, p. 1169-1172, 2002.
- [10] KANG, S. J. L. *Sintering : densification, grain growth & microstructure*. 1 ed. Elsevier Butterwoth-Heinemann. Oxford. 2005. p. 1-30.

[11] VLACK, L. H.V.; *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*. 1 ed. Elsevier Butterwoth-Heinemann. Rio de Janeiro. 1984.

[12] http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html.

[13] COLLIN, E. C. *Foundations for Microwave Engineering*. Singapore: McGraw-Hill, 1992, capítulo 7.