



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS SnO, SrO E Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E NOS  
PARÂMETROS DE MICROONDAS DE CERÂMICAS DE ZrO<sub>2</sub>-  
TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO COMO RESSOADORES DIELÉTRICOS**

Anderson Ribeiro Siqueira

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE), orientado  
pelos Drs. Pedro José de Castro, Maria do Carmo de A. Nono e  
José Vitor C. Souza

INPE  
São José dos Campos  
2007



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS SnO, SrO E Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E NOS  
PARÂMETROS DE MICROONDAS DE CERÂMICAS DE ZrO<sub>2</sub>-  
TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO COMO RESSOADORES DIELÉTRICOS**

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

Anderson Ribeiro Siqueira (EEL/USP, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: [siqueira@las.inpe.br](mailto:siqueira@las.inpe.br)

Dr. Pedro José de Castro (LAP/CTE/INPE, Orientador)  
E-mail: [castro@plasma.inpe.br](mailto:castro@plasma.inpe.br)

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Co-orientadora)  
E-mail: [maria@las.inpe.br](mailto:maria@las.inpe.br)

Dr. José Vitor C. Souza (LAS/CTE/INPE, Co-orientador)  
E-mail: [vitor@las.inpe.br](mailto:vitor@las.inpe.br)

Julho de 2007

## RESUMO

Este trabalho tem o propósito de dar prosseguimento à pesquisa realizada no primeiro semestre de 2006 e tem, como principal objetivo, a melhoria das propriedades de ressoadores dielétricos em microondas. Para o desenvolvimento das cerâmicas foram utilizados óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na proporção de 50%-50% em massa, com adições de 2% e 5% em massa de óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), óxido de estanho ( $SnO$ ) e óxido de estrôncio ( $SrO$ ), de maneira individual, totalizando seis misturas, que foram caracterizadas quanto às propriedades físicas (densidade, retração linear, microestrutura e fases cristalinas) e analisadas quanto ao seu comportamento em microondas.

Para confecção das amostras foram utilizados materiais em forma de pó, que foram pesados e homogeneizados em um agitador mecânico por 8 horas em meio líquido. Após a homogeneização os pós foram submetidos à secagem por um período de 24 horas em estufa na temperatura de 100 °C. Posteriormente as misturas foram desagregadas em peneiras ABNT 100, seguido de prensagem uniaxial (160 MPa) e prensagem isostática (300 Mpa), utilizando uma matriz de aço com diâmetro de 14 mm, com o objetivo de produzir corpos cilíndricos de modo que a proporção entre a espessura (H) e o diâmetro (D) seja da ordem de  $H/D \approx 0,4$ . A seguir as amostras foram sinterizadas em 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 3 horas. Após a sinterização as amostras foram caracterizadas quanto à densidade pelo método de Arquimedes, retração linear, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

Ao final, foram realizados experimentos para determinar o comportamento dos materiais como ressoadores dielétricos em circuitos de microondas. Para um bom desempenho essas cerâmicas devem apresentar o valor da constante dielétrica  $\epsilon > 20$  e o fator de qualidade devido às perdas dielétricas  $Q > 3000$ . Para tal, o material deve apresentar uma alta densidade relativa e baixa porosidade, caso contrário, esses fatores podem afetar negativamente as características em microondas. Os resultados das propriedades físicas e dielétricas foram correlacionados, evidenciando a influência da microestrutura nas propriedades dos materiais em altas frequências.

# **INFLUENCE OF THE ADDITIVES SnO, SrO AND Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> IN ZIRCONIA-TITANIA DIELECTRIC RESONATORS FOR MICROWAVE APPLICATION**

## **ABSTRACT**

This paper has the purpose of continuing the study started last year. The main goal is to develop dielectric resonators manufactured by zirconia and titania (ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 50wt%-50wt%) doped individually with 2wt% and 5wt% of niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), tin oxide (SnO) and strontium oxide (SrO), resulting in six samples for analysis, which were pressed, sintered at 1200 °C for 180 minutes and characterized as for the chemical compound formation using X-ray diffraction, the relative density by the Archimedes' method, the linear retraction and the densification degree and grain size analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM). The microwave dielectric parameters were measured using a suitable microwave system. For a good performance, these dielectric resonators must have a high stability of frequency, high dielectric constant ( $\epsilon > 20$ ) and high quality factor ( $Q > 3000$ ) due to the dielectric losses.

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO .....	7
1.1 Objetivo.....	8
2 RESSOADORES DIELÉTRICOS.....	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1 Composição das Amostras.....	11
3.2 Equipamentos Utilizados.....	14
3.3 Mistura dos Pós.....	14
3.4 Secagem das Amostras.....	14
3.5 Peneiração/Granulação das Amostras.....	15
3.6 Prensagem das Amostras.....	15
3.7 Sinterização das Amostras.....	15
3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	16
3.9 Difração de Raios X.....	16
3.10 Determinação da Massa Específica por Arquimedes.....	17
3.11 Determinação da Retração Linear das amostras.....	18
3.12 Medidas em Microondas.....	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
4.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
4.2 Análise por Difração de Raios X.....	26
4.3 Análise das Propriedades Físicas das Amostras.....	30
4.4 Análise dos Parâmetros Dielétricos em Microondas.....	31
5 CONCLUSÕES.....	32
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	33

## LISTA DE FIGURAS

2.1 – Linhas dos campos eletromagnéticos no modo ressonante $TE_{01\delta}$ .....	10
2.2 – Representação da propagação das ondas eletromagnéticas num cilindro de material dielétrico.....	10
3.1 – Fluxograma do procedimento experimental do projeto.....	13
3.12.1 – Representação do ressoador dielétrico entre placas paralelas.....	19
3.12.2 – Fotografia ilustrativa do procedimento experimental de determinação da constante dielétrica.....	20
3.12.3 – Determinação do fator Q nos pontos de meia-potência do espectro ressonante.....	20
3.12.4 – Fotografia ilustrativa do procedimento experimental de determinação do fator de qualidade.....	21
3.12.5 – Montagem experimental para medições em microondas.....	22
4.1.1 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra A.....	23
4.1.2 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra B.....	24
4.1.3 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra C.....	24
4.1.4 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra D.....	24
4.1.5 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra E.....	25
4.1.6 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra F.....	25
4.2.1 – Difratoograma de Raios X para a amostra A.....	26
4.2.2 - Difratoograma de Raios X para a amostra B.....	27
4.2.3 - Difratoograma de Raios X para a amostra C.....	27
4.2.4 - Difratoograma de Raios X para a amostra D.....	28
4.2.5 - Difratoograma de Raios X para a amostra E.....	28
4.2.6 - Difratoograma de Raios X para a amostra F.....	29

## LISTA DE TABELAS

3.1 - Composição das amostras com adição de 2% e 5% em massa dos dopantes.....	11
4.3 – Propriedades físicas das amostras sinterizadas.....	30
4.4 – Resultados do comportamento dos ressoadores dielétricos em microondas.....	31

## 1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho são propostos o desenvolvimento e o estudo de cerâmicas especiais a serem utilizadas como ressoadores dielétricos em circuitos integrados de microondas. Os dispositivos em questão foram confeccionados conjuntamente de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e óxido de titânio ( $TiO_2$ ), na proporção de 50%-50% em massa, com a adição, de 2% ou 5%, dos dopantes óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), óxido de estanho ( $SnO$ ) e óxido de estrôncio ( $SrO$ ) à composição-base.

As amostras foram caracterizadas quanto à microestrutura através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), densidade pelo método de Arquimedes, retração linear, Difração de Raios X (DRX) e analisadas quanto ao seu comportamento em circuitos integrados de microondas através da frequência de ressonância ( $f$ ), da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e do fator de qualidade ( $Q$ ).

A confecção dos materiais e suas caracterizações foram realizadas nas dependências do Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) e no Laboratório Associado de Plasma (LAP), ambos pertencentes ao Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e a determinação da densidade pelo método de Arquimedes foi realizada com o apoio da Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA).



## 1.1 Objetivos

O objetivo do projeto é desenvolver materiais com propriedades físicas e dielétricas promissoras, a partir de matérias-primas nacionais, a serem utilizados como ressoadores dielétricos. Para isso, eles devem atingir os seguintes pré-requisitos [2 e 3]:

- a) Constante dielétrica  $\epsilon > 20$
- b) Fator de qualidade Q devido às perdas dielétricas  $\geq 3000$
- c) Coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura  $\tau$  [ ppm/°C ] próximo de zero
- d) Densidade relativa  $\geq 95\%$
- e) Pequenas dimensões, baixo custo e facilidade de montagem em circuitos integrados de microondas.

## **2 RESSOADORES DIELÉTRICOS**

Os ressoadores dielétricos possuem características semelhantes às das cavidades metálicas ressonantes, porém são mais vantajosos por possuírem dimensões reduzidas, baixo custo e facilidade de montagem em circuitos integrados de microondas acoplados com microlinhas de transmissão. Além disso, possuem um alto fator de qualidade, uma alta constante dielétrica e um baixo coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura, fatores esses que proporcionaram um grande avanço na tecnologia dos circuitos de microondas, principalmente quanto à estabilidade em frequência e tornaram-se pré-requisitos para os sistemas modernos de telecomunicações (via satélite).

Aplicados em osciladores de microondas, esses dispositivos podem desempenhar diversas funções, tais como em circuito de sintonia, circuito de adaptação de impedância e circuito de realimentação. Independentemente de sua função no circuito o ressoador dielétrico determina, de maneira preponderante, a frequência de oscilação, que é a sua própria frequência de ressonância.

Em circuitos de microondas, os ressoadores dielétricos selecionam, filtram e sintonizam frequências desejadas, armazenando energia no seu interior, onde oscilam concomitantemente ondas elétricas e magnéticas. Se a constante dielétrica do material for alta, então a energia eletromagnética é quase que

totalmente confinada no interior do ressoador, reduzindo as perdas por irradiação. O modo ressonante principal utilizado em ressoadores dielétricos é o modo  $TE_{01\delta}$ , que é capaz de carregar a maior porção de energia. No subscrito, “0” corresponde ao número de meios comprimentos de onda na direção azimutal (no caso, simetria azimutal), “1” corresponde à coordenada radial e “ $\delta$ ” corresponde à direção axial  $z$  (no caso,  $0 < \delta < 1$ ). A Figura 2.1 ilustra os campos eletromagnéticos atuantes em um ressoador dielétrico no modo  $TE_{01\delta}$ , onde o campo elétrico descreve círculos concêntricos em seu interior, enquanto o campo magnético ultrapassa seus limites.

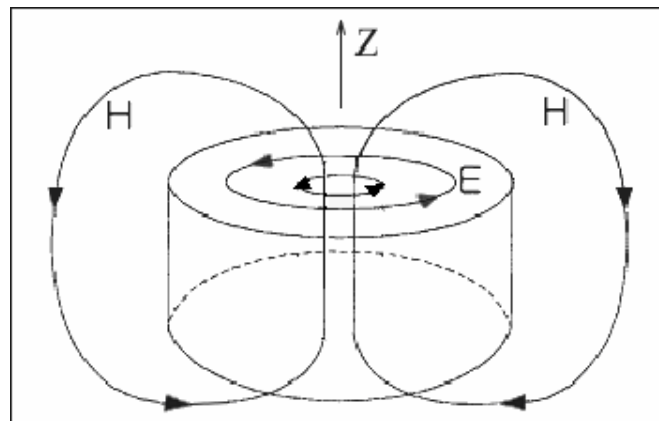


Figura 2.1 – Linhas dos campos eletromagnéticos no modo ressonante  $TE_{01\delta}$

Para os ressoadores dielétricos, a superfície refletora das ondas eletromagnéticas (interface dielétrico-ar) é uma parede magnética e, sendo a constante dielétrica do material de maior valor, deve-se cumprir o princípio da reflexão interna total, quando o ângulo de incidência  $\theta_i$  for maior que o ângulo crítico  $\theta_c$ , como representado na Figura 2.2 [3].

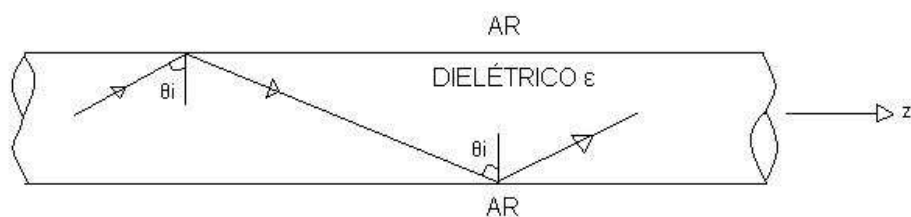


Figura 2.2 – Representação da propagação das ondas eletromagnéticas num cilindro de material dielétrico

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Composição das Amostras

Inicialmente foi realizada a pesagem do material a ser utilizado na forma de pó, guardando as devidas proporções apresentadas anteriormente. A seguir são especificadas as quantidades de material utilizado (em gramas) e a respectivas composições das amostras (Tabelas 3.1).

Tabela 3.1 - Composição das amostras com adição de 2% e 5% em massa dos dopantes

Amostras	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SrO	SnO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A	20	20	—	—	0,8
B	20	20	—	0,8	—
C	20	20	0,8	—	—
D	20	20	—	—	2,0
E	20	20	—	2,0	—
F	20	20	2,0	—	—

A – ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 2%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

B – ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 2%SnO

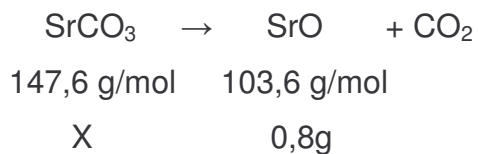
C – ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 2%SrO

D – ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 5%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

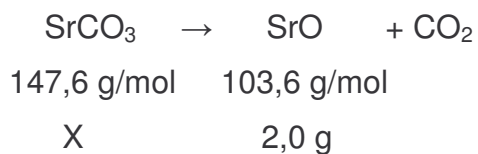
E – ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 5%SnO

F – ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 5%SrO

A obtenção do óxido de estrôncio (SrO) foi a partir do carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>). Posteriormente, na etapa de sinterização do material, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é liberado, adquirindo-se, assim, a mistura desejada. Esse processo é descrito quimicamente a seguir para as composições com 2% e 5% do dopante, respectivamente.



$$X = 1,14 \text{ g}$$



$$X = 2,85 \text{ g}$$

A seguir é apresentado um fluxograma que contém todas as etapas realizadas durante a confecção e a caracterização do material, seguida da explicação detalhada acerca de cada método utilizado.

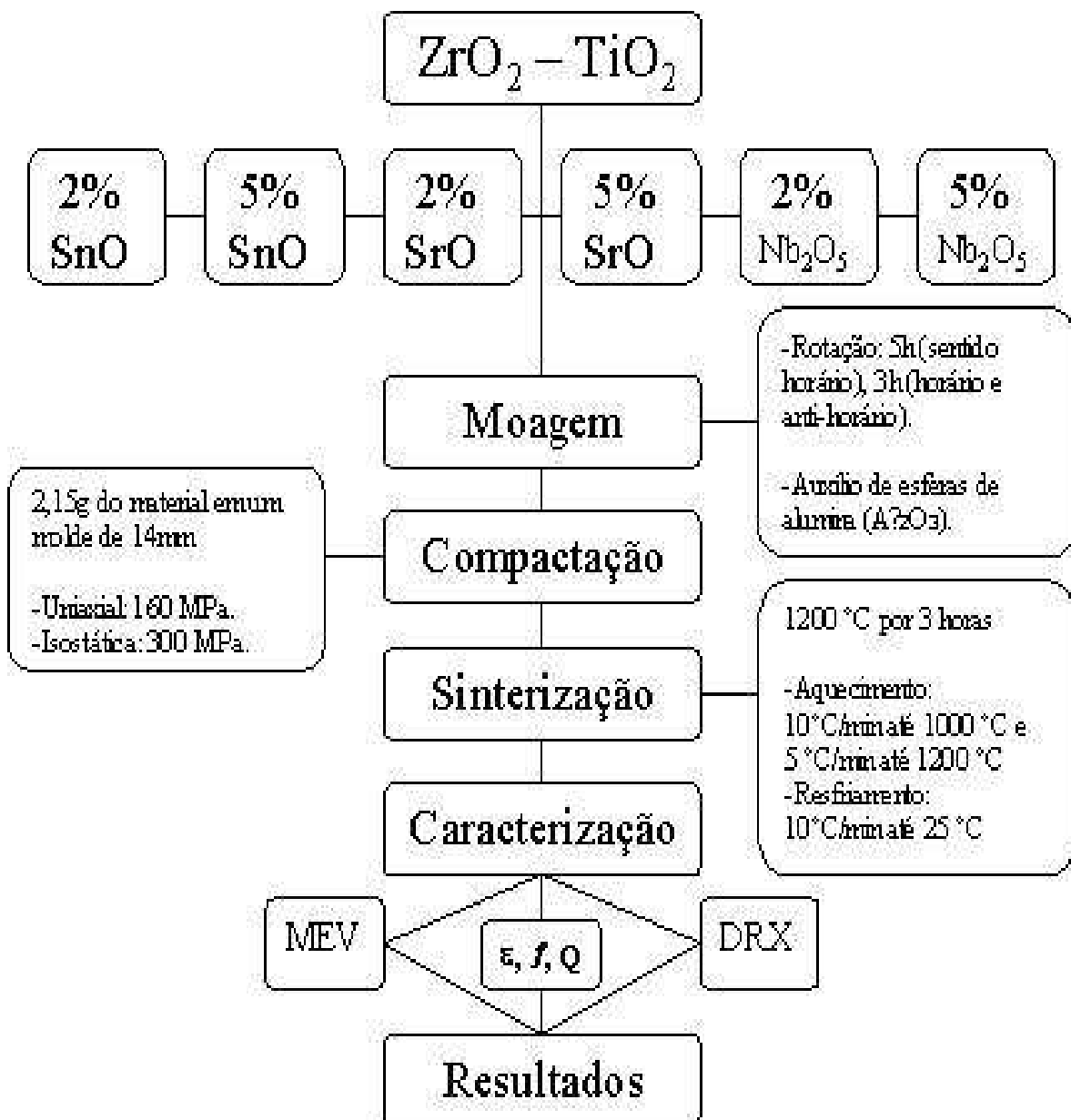


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental do projeto

### **3.2 Equipamentos Utilizados**

Os equipamentos utilizados no processo, seguidos de sua localização, foram:

- Agitador Mecânico, marca Retsch, modelo S 100 (LAS/CTE/INPE);
- Estufa (secagem), marca FANEM, modelo 320-SE (LAS/CTE/INPE);
- Peneira Granulométrica, marca Bertel, modelo ABTN 100 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa uniaxial de laboratório, marca Tecnat, modelo TE – 098 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa isostática, marca WIKA, modelo 83.21 (AMR/IAE/CTA);
- Forno (sinterização), marca Brasimet, modelo PXW-5 (LAS/CTE/INPE);
- Difrátômetro de raios X, marca Philips, modelo PW3710, com anodo de cobre e radiação  $K_{\alpha}$  (LAS/CTE/INPE);
- Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-5310 (LAS/CTE/INPE);
- Gerador de Varredura, marca HP, modelo 8350-B (LAP/CTE/INPE)
- Analisador de Circuito, marca HP, modelo 8757-D (LAP/CTE/INPE)

### **3.3 Mistura dos Pós**

As misturas utilizadas, na forma de pó, foram dissolvidas em álcool etílico para uma melhor homogeneização durante o processo e, a seguir, levadas a um agitador mecânico pelo período de 8 horas, com variações no sentido de rotação (horário e anti-horário). Esse processo tem como objetivo reduzir o tamanho das partículas pelo processo de moagem/homogeneização dos materiais utilizados na confecção dos ressoadores dielétricos.

### **3.4 Secagem das Amostras**

Após a moagem/homogeneização as misturas foram secadas em uma estufa na temperatura de aproximadamente 100 °C. Nessa temperatura, o álcool etílico passa da fase líquida para a fase gasosa, liberando-se da mistura sem interferir em sua composição original.

### **3.5 Peneiração/Granulação das Amostras**

Após o processo de secagem o material tornou-se um único aglomerado, sendo necessária uma etapa de peneiração. Para isso, foi utilizada uma peneira de malha ABNT 100 para desagregar os materiais.

### **3.6 Prensagem das Amostras**

O processo de prensagem foi realizado em duas etapas:

- 1ª etapa – Prensagem uniaxial: Nessa etapa 2,15g do material é submetido a uma pressão de 160 MPa, aplicada ao longo de uma única direção, fazendo com que a amostra assumira a forma do molde utilizado, com diâmetro de 14mm.

- 2ª etapa – Prensagem isostática: O material é, a seguir, submetido a uma pressão de 300 MPa, aplicada ao longo de todas as direções por um fluido.

Esses valores de pressão utilizados foram previamente calculados em função da retração do corpo a verde (não sinterizado), e se apresentaram satisfatórios, o que contribuiu para uma boa resistência no manuseio das amostras.

### **3.7 Sinterização das Amostras**

Nesse método o processo utilizado foi o de sinterização normal, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C e de 5 °C/min até 1200 °C. As amostras permaneceram na temperatura de 1200 °C por um patamar de 180 minutos e, a seguir, foram resfriadas com uma taxa de redução da temperatura de 10 °C/min até a temperatura ambiente (25 °C).



### **3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O objetivo desse método é analisar a superfície e a composição interna da amostra através de um microscópio eletrônico de varredura, verificando a existência de irregularidades e poros que podem ter ocorrido durante a confecção do material e que podem degradar as propriedades do material em circuitos de microondas. Para essa determinação, um feixe de elétrons é incidido na amostra previamente fraturada e, com sua reflexão, obtém-se uma imagem de alta resolução da superfície analisada. Porém, por se tratar de um material cerâmico (condutor elétrico pobre), é necessário um recobrimento da amostra por uma fina camada de ouro (aproximadamente 0,5 nm), que é um metal, além de condutor, também pouco suscetível à oxidação, tornando a amostra uma boa condutora elétrica para que, por fim, possa ocorrer a reflexão do feixe de elétrons.

Além disso, também foi realizada uma análise por EDS a fim de determinar os componentes presentes em uma certa região da amostra fraturada, visto que foi observada a presença de um elemento contaminante, identificado como alumina (óxido de alumínio -  $Al_2O_3$ ), que será apresentado e discutido a seguir nos Resultados e Discussões.

### **3.9 Difração de Raios X**

Por intermédio de um difratômetro de raios X, que emprega uma radiação Cu-K $\alpha$  com tubo emissor de filamento de cobre ( $\lambda = 1,54439$ ), foi possível identificar os elementos componentes das amostras e de sua estrutura cristalina, onde cada pico de alta densidade surge quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito.

### 3.10 Determinação da Massa Específica por Arquimedes

O método de Arquimedes foi utilizado para o cálculo da massa específica aparente das amostras sinterizadas. Seu procedimento se dá pela imersão do corpo de prova, suspenso por um fio, em água destilada a 20 °C, de acordo com a norma ASTM C20-87: Após o processo de retífica, os corpos-de-prova foram submetidos a uma pré-lavagem, para eliminar possíveis resíduos de impurezas deixados pelo rebolo diamantado. Em seguida, os corpos-de-prova foram imersos em um recipiente com água destilada e fervidos durante 2 horas, para a eliminação do ar contido nos poros, e permanecido a temperatura ambiente por 24 horas. Por outro lado, o processo de resfriamento poderia ser acelerado com água destilada corrente, mantendo-se, porém, os corpos-de-prova o tempo todo imerso.

Para a determinação da massa imersa ( $w_i$ ), os corpos-de-prova, imersos em um volume de água destilada, foram apoiados por um suporte adaptado à balança. Pesou-se primeiro o suporte vazio e, em seguida, o suporte com os corpos-de-prova. A massa imersa ( $w_2$ ) é a diferença entre estas duas leituras.

Após a determinação da massa imersa ( $w_2$ ), os corpos-de-prova foram retirados e envolvidos em um papel toalha para a remoção de partículas de água que se encontravam na superfície, sendo, então, levados para uma estufa a 100 °C durante 2 horas. Em seguida, os corpos-de-prova foram resfriados em um dessecador por um período de 30 minutos e pesados para a determinação da massa seca ( $w_1$ ).

Foram realizadas 10 medições em balança de precisão ( $10^{-5}$  g), e cujos valores foram aplicados na Equação 3.10.1:

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (3.10.1)$$

onde:

$\rho_{\text{Sint}}$  = massa específica das amostras sinterizadas [ g/cm<sup>3</sup> ]

$W_1$  = massa da amostra seca [ g ]

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  = massa específica da água a 20 °C [ g/cm<sup>3</sup> ]

$W_2$  = massa da amostra imersa [ g ]

$W_F$  = massa do fio imerso [ g ]

O valor da massa específica da água ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ) foi obtido pela Equação 3.10.2:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0017 - 0,0002315.T \quad (3.10.2)$$

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada ( $\rho_{\text{Sint}}$ ) e a massa específica teórica de cada composição estudada ( $\rho_T$ ), como mostrado na Equação 3.10.3:

$$\rho_{\text{Rel}} = \left( \frac{\rho_{\text{sint}}}{\rho_T} \right) \times 100 \text{ [%]} \quad (3.10.3)$$

### 3.11 Determinação da Retração Linear das Amostras

Através do método geométrico foram calculadas as dimensões das amostras antes e após a sinterização, bem como suas respectivas massas específicas. Com isso, tornou-se possível a determinação da retração linear, que foi calculada com base na maior dimensão das amostras, conforme a Equação 3.11.1:

$$\Delta L = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (3.11.1)$$

Sendo:

$\Delta L$  → A retração linear (%).

$L_i$  → O comprimento inicial (mm).

$L_f$  → O comprimento final (mm).

### 3.12 Medidas em Microondas

#### a) Determinação da Constante Dielétrica

Para a determinação da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) o ressonador dielétrico é posto entre placas metálicas paralelas, como ilustrado na Figura 3.12.1.

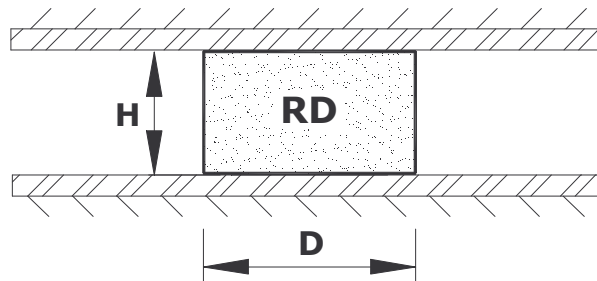


Figura 3.12.1 – Representação do ressonador dielétrico entre placas paralelas

Nesta configuração, mede-se o valor da frequência de ressonância e, com o auxílio do software “Mathematica”, determina-se a constante dielétrica do material. A precisão dessa medida depende da precisão das medidas da altura e do diâmetro do ressonador dielétrico, já que a equação utilizada nesse procedimento relaciona as dimensões com a frequência de ressonância e com a constante dielétrica.

A seguir, na Figura 3.12.2, encontra-se uma fotografia que ilustra esse procedimento.



Figura 3.12.2 – Fotografia ilustrativa do procedimento experimental de determinação da constante dielétrica

#### b) Determinação do Fator de Qualidade

O fator de qualidade ( $Q$ ) é a relação entre a energia armazenada e a energia dissipada por ciclo. Ele pode ser determinado através dos valores da frequência de ressonância nos pontos de meia-potência, conforme ilustra a Figura 3.12.3:

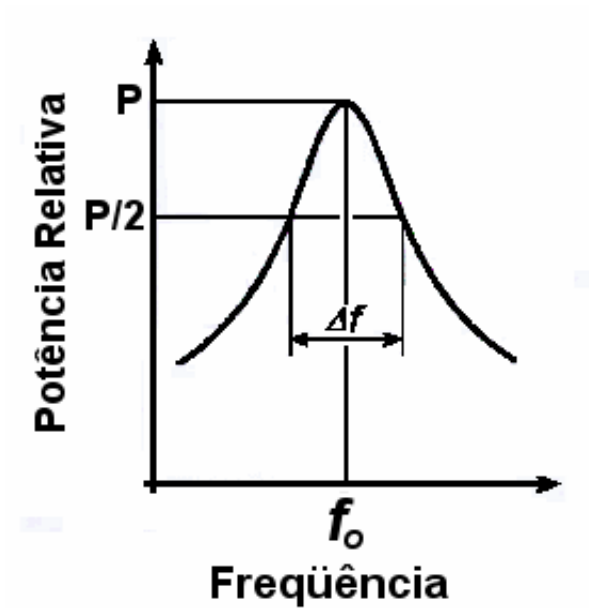


Figura 3.12.3 – Determinação do fator de qualidade nos pontos de meia-potência do espectro ressonante

Assim, o fator de qualidade pode ser calculado através da Equação 3.12.1:

$$Q = \frac{f_0}{f_1 - f_2} \quad (3.12.1)$$

onde  $f_1$  e  $f_2$  representam a faixa de passagem nos pontos de meia potência e  $f_0$  é a freqüência de ressonância.

Nessa configuração, o ressoador dielétrico é posto entre dois discos de teflon (isolante) a fim de evitar perdas ôhmicas nas paredes metálicas da caixa utilizada nos testes experimentais, como ilustra a Figura 3.12.4:



Figura 3.12.4 – Fotografia ilustrativa do procedimento experimental de determinação do fator de qualidade

O arranjo experimental em ambas as medidas é apresentado a seguir (Figura 3.12.5), onde um gerador de microondas excita o ressonador dielétrico através de uma sonda elétrica e o sinal irradiado é captado por uma sonda coletora, diametralmente oposta à anterior, que envia a informação à tela do analisador de rede.

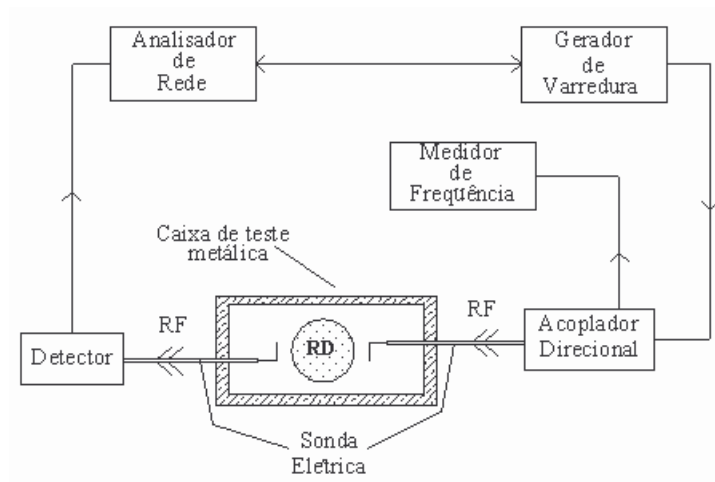


Figura 3.12.5 – Montagem experimental utilizada nas medidas em microondas

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura**

As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram o efeito dos tipos e das quantidades de dopantes na forma, tamanho e distribuição dos grãos. Para comparação entre as composições, procurou-se utilizar os mesmos critérios de avaliação e análise, no que diz respeito à ampliação. Também foram realizadas análises por EDS, a fim de verificar a presença de possíveis contaminantes, como ilustra a Figura 4.1.1 para a amostra (A), Figura 4.1.2 para a amostra (B), Figura 4.1.3 para a amostra (C), Figura 4.1.4 para a amostra (D), Figura 4.1.5 para a amostra (E) e Figura 4.1.6 para a amostra (F).



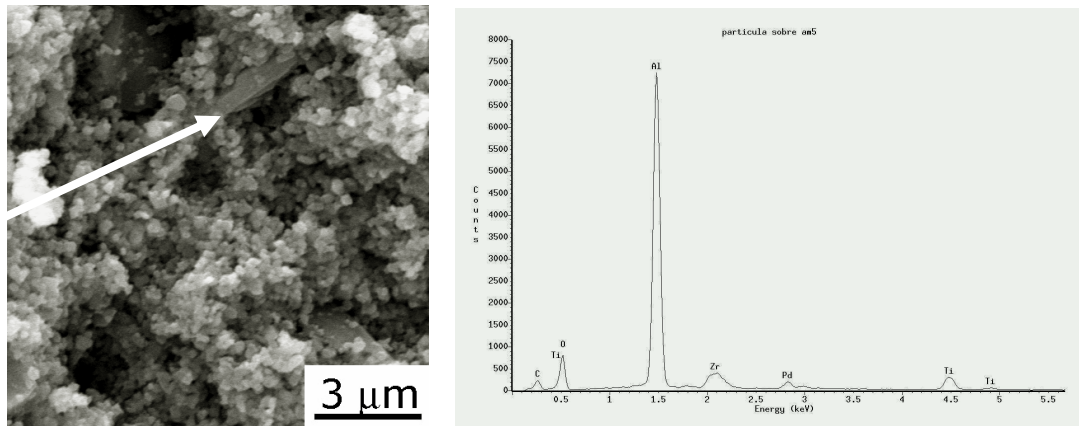


Figura 4.1.1 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra A.

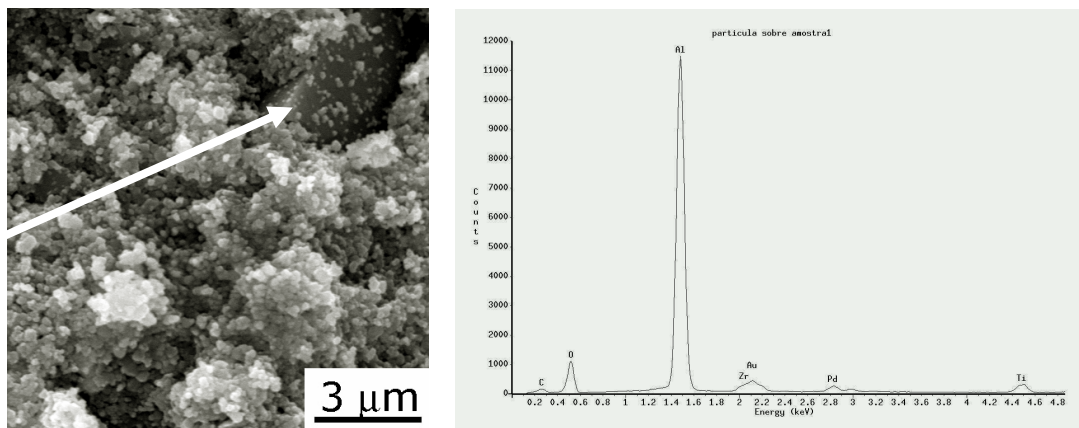


Figura 4.1.2 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra B.

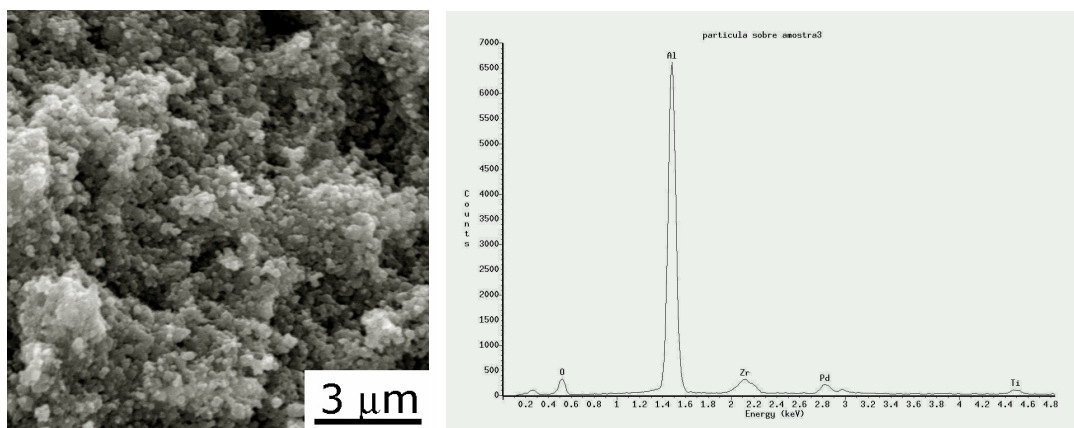


Figura 4.1.3 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra C.

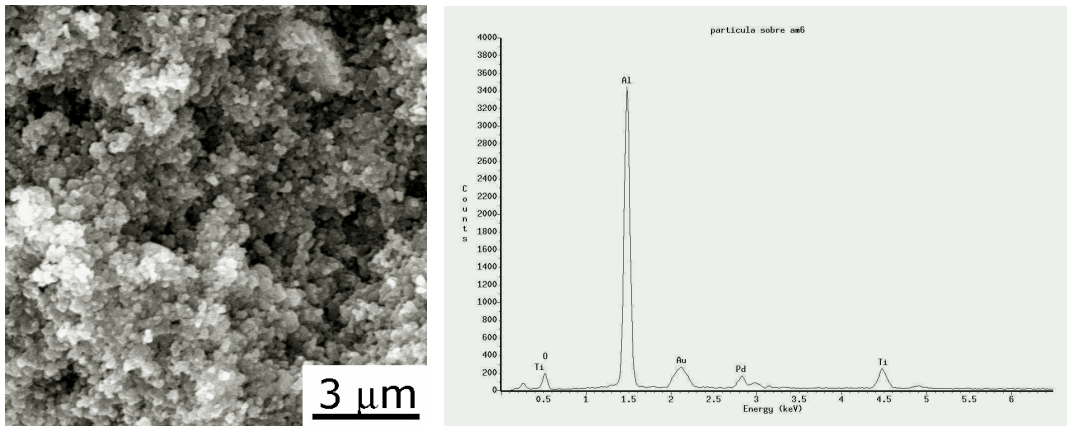


Figura 4.1.4 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra D.

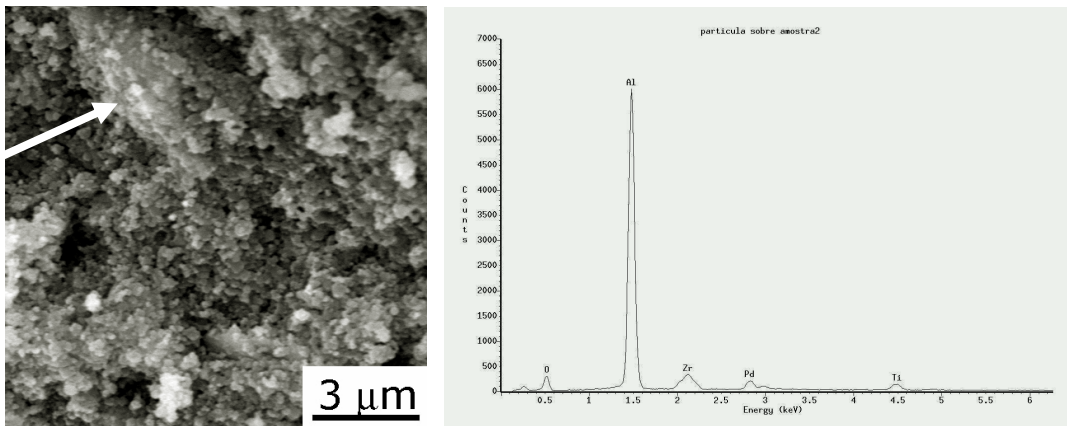


Figura 4.1.5 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra E.

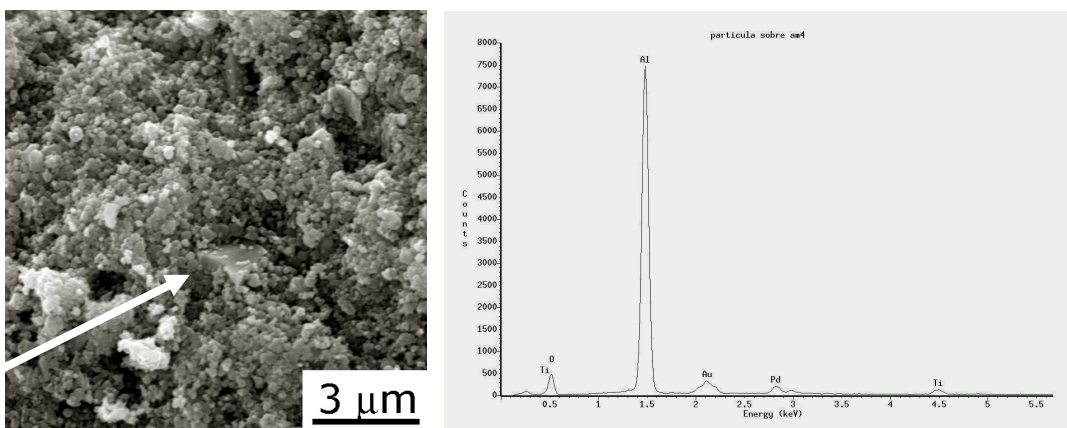


Figura 4.1.6 – Fotomicrografia e EDS da superfície de fratura da amostra F.

Ao analisar as micrografias podemos observar que os tipos e quantidades de dopantes utilizados promoveram pequenas diferenças na microestrutura quanto à formação de tamanho dos grãos, o que caracteriza a formação de uma solução sólida. Além disso, nota-se na microestrutura do material alguns poros e aglomerados de grãos.

Nas microestruturas das composições A, B, E e F pode se observar a presença de um material com geometria diferenciada do restante da micrografia, fato que está ligado a contaminação obtida durante o processo de moagem. Através do EDS esse contaminante foi identificado como alumina, resultado do atrito das esferas utilizadas durante o processo de moagem. Isso pode alterar a constante dielétrica dos materiais e influenciar nos resultados de caracterizações em microondas.

#### **4.2 Análise por Difração de Raios X**

A análise por difração de raios X é uma das caracterizações mais importantes no desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações como ressoadores dielétricos, pois ela identifica as fases cristalinas presentes no material.

Os resultados obtidos são apresentados abaixo, sendo a Figura 4.2.1 da amostra (A), Figura 4.2.2 da amostra (B), Figura 4.2.3 da amostra (C), Figura 4.2.4 da amostra (D), Figura 4.2.5 da amostra (E) e Figura 4.2.6 da amostra (F).

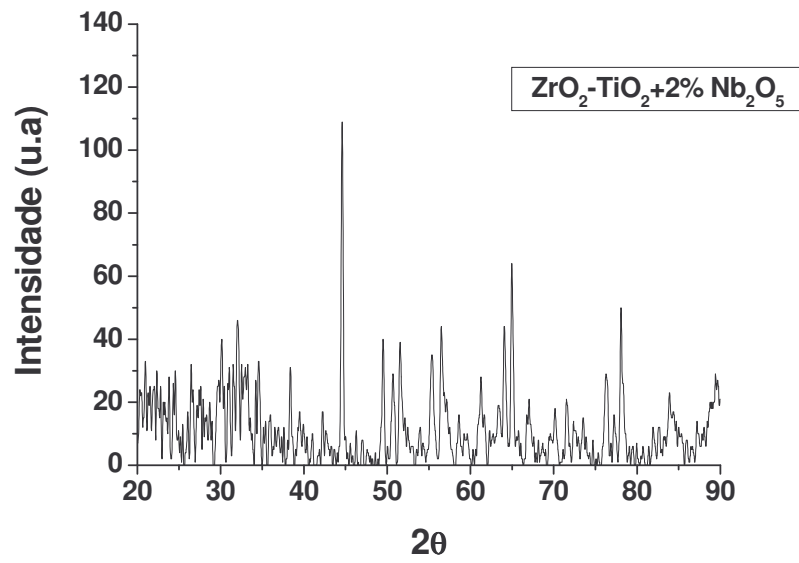


Figura 4.2.1 – Difratoograma de Raios X para a amostra A

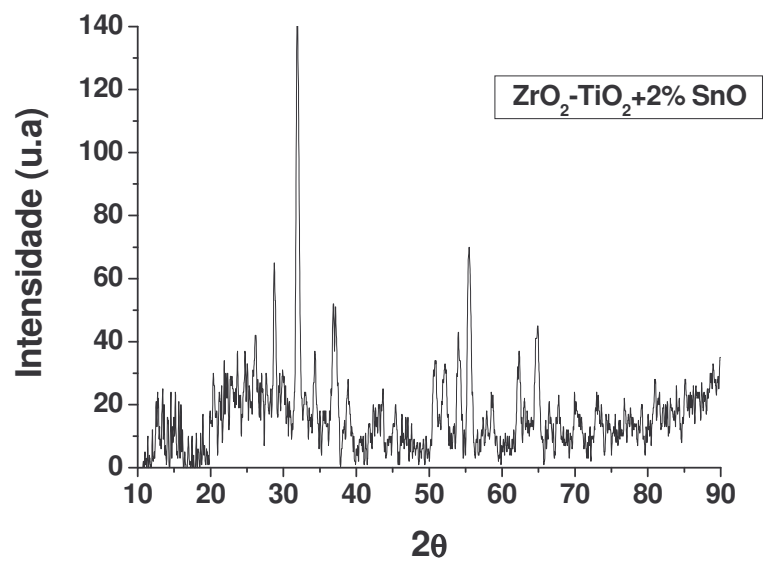


Figura 4.2.2 - Difratoograma de Raios X para a amostra B

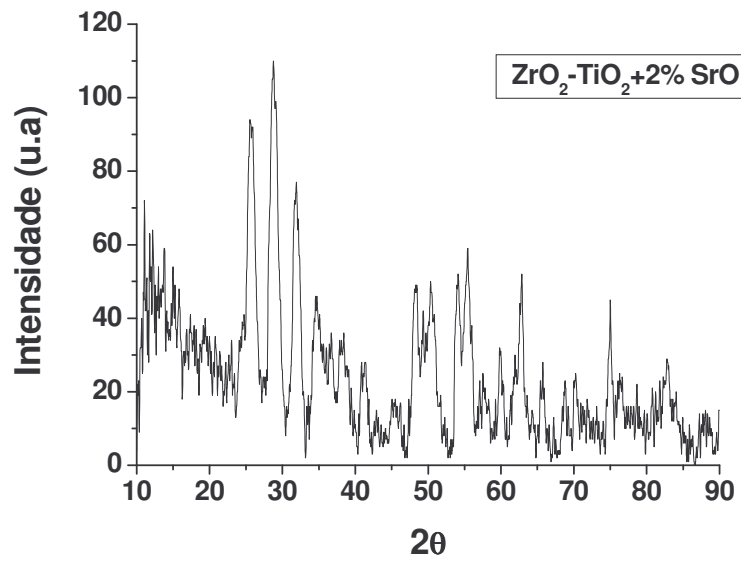


Figura 4.2.3 - Difratoograma de Raios X para a amostra C

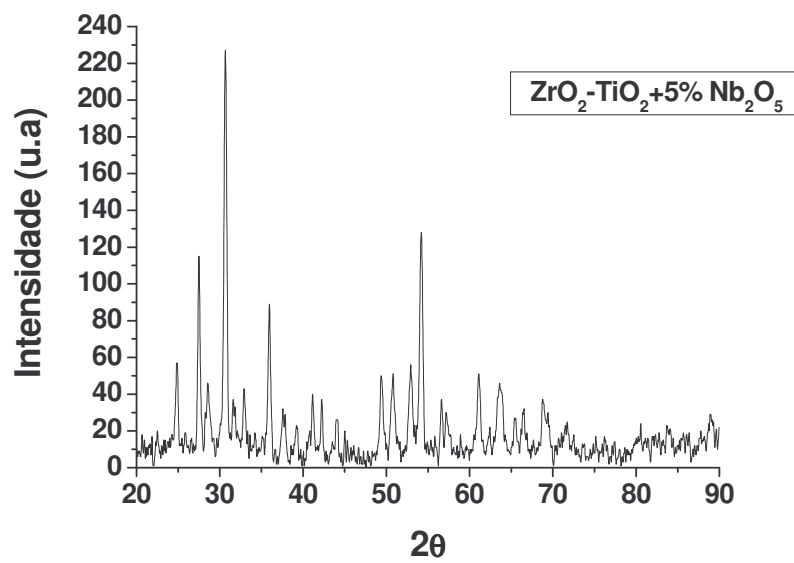


Figura 4.2.4 - Difratoograma de Raios X para a amostra D

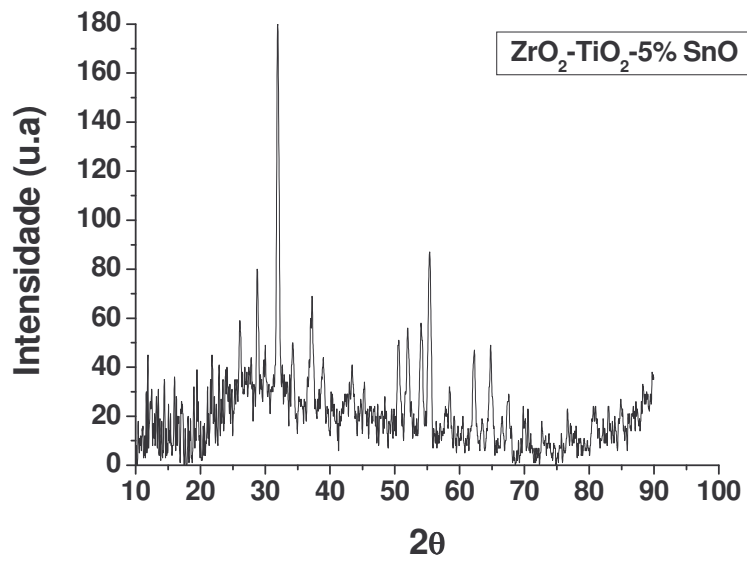


Figura 4.2.5 - Difratoograma de Raios X para a amostra E

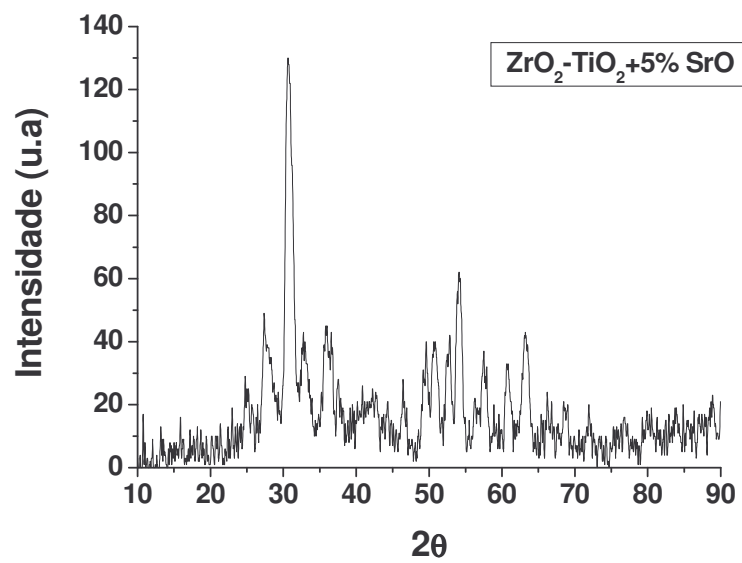


Figura 4.2.6 - Difratoograma de Raios X para a amostra F

Analisando os difratogramas, pode-se observar que não houveram transformações de fases durante a sinterização devido à formação de fase sólida. Entretanto, os resultados obtidos mostram que os picos obtidos são característicos dos materiais de partida e que as possíveis transformações parciais ocorridas não foram detectadas. Esse fato estar relacionado ao nível de resolução do equipamento ou aos parâmetros utilizados, onde a temperatura de sinterização (1200 °C) não foi suficiente para que o mecanismo operante de solução–reprecipitação permitisse a completa transformação do ZrO<sub>2</sub> e do TiO<sub>2</sub>.

Com o aumento da quantidade de dopantes (de 2 para 5%) houve o aparecimento de pequenos picos, porém eles não foram suficientes para caracterizar uma transformação de fase das amostras. Esse fato deve estar ligado ao grau de molhabilidade dos grãos de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e ao método de sinterização, que restringiu e provocou uma diminuição de solubilidade da fase sólida no líquido e retardou a transformação de fase do material, que tem por característica uma melhor formação em quantidades maiores de líquidos.

### 4.3 Análise das Propriedades Físicas das Amostras

As propriedades físicas das amostras são apresentadas na Tabela 4.3 a seguir, onde  $\rho_T$  é densidade teórica,  $\rho_A$  é a densidade experimental determinada pelo método de Arquimedes e  $D_R$  é a densidade relativa, obtida pela razão entre  $\rho_A$  e  $\rho_T$ . Os valores apresentados foram determinados após a sinterização do material.

Tabela 4.3 – Propriedades físicas das amostras sinterizadas

<b>Amostra</b>	<b><math>\rho_T</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b><math>\rho_A</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b><math>D_R</math> [%]</b>	<b>Perda de Massa</b>	<b>Retração Linear</b>
----------------	---	---	---------------------------------	---------------------------	----------------------------

				[%]	[%]
<b>A</b>	4,663	3,036	65,11%	1,01%	2,38%
<b>B</b>	4,697	3,085	65,68%	3,52%	3,14%
<b>C</b>	4,684	3,234	69,05%	3,49%	5,18%
<b>D</b>	4,657	3,040	65,29%	2,90%	4,28%
<b>E</b>	4,741	3,089	65,15%	2,64%	3,33%
<b>F</b>	4,707	3,247	68,98%	5,99%	5,48%

De uma maneira geral podemos dizer que a baixa densidade relativa obtida neste projeto se deve à baixa temperatura de sinterização, à qual seria necessário um incremento relativamente grande de forma a ativar os processos de rearranjo e solução/reprecipitação. Observa-se que as amostras dopadas com 2% e 5% de SrO (C e F, respectivamente), nessas condições de processamento, obtiveram os melhores resultados de densidade relativa. Desta forma, considera-se que os dopantes promoveram a formação de solução sólida durante o processo de sinterização. Os valores de perda de massa e de retração linear não apresentaram mudanças significativas (<6%), porém esses resultados são promissores em comparação a outros trabalhos realizados anteriormente [6].

#### 4.4 Análise dos Parâmetros Dielétricos em Microondas

Os resultados obtidos em microondas para as amostras desenvolvidas são apresentados na Tabela 4.4:

Tabela 4.4 – Resultados do comportamento dos ressoadores dielétricos em microondas

Amostra	Diâmetro	Espessura	f [GHz] → $\epsilon \pm 0,3$	f [GHz] → Fator Q
---------	----------	-----------	------------------------------	-------------------



A	$12,99 \pm 0,01$	$5,39 \pm 0,02$	5,8970 → 37,4	6,074 → 2000
B	$13,21 \pm 0,01$	$5,25 \pm 0,03$	5,9912 → 37,1	6,107 → 2500
C	$12,93 \pm 0,01$	$5,16 \pm 0,04$	5,9770 → 38,7	6,055 → 2510
D	$12,99 \pm 0,01$	$5,43 \pm 0,04$	5,8980 → 37,1	6,056 → 2030
E	$13,23 \pm 0,01$	$5,17 \pm 0,03$	6,0010 → 37,8	6,129 → 2890
F	$12,93 \pm 0,01$	$5,11 \pm 0,03$	5,9682 → 39,4	6,059 → 2120

De acordo com a tabela, podemos observar que as amostras confeccionadas apresentaram um valor satisfatório da constante dielétrica. Porém, os resultados encontrados para o fator de qualidade ficaram um pouco aquém do esperado. Isso se deve principalmente à não-formação de fases após o processo de sinterização e à baixa densidade relativa das amostras, pois a quantidade de poros inseridos afeta negativamente as propriedades dielétricas do material em circuitos de microondas [1, 2 e 5].

## 5 CONCLUSÕES

Neste projeto foram desenvolvidos ressoadores dielétricos de  $ZrO_2-TiO_2$  com adições de 2% ou 5% dos dopantes  $Nb_2O_5$ , SnO e SrO. Esses dispositivos apresentaram uma quantidade considerável de poros, fato evidenciado pelas fotomicrografias obtidas por MEV e pelos valores das densidades relativas, que variaram de 65% a 70%. Além disso, foi constatado que não ocorreram transformações de fases durante a sinterização do material, que se apresentou como solução sólida, como pode ser observado através dos difratogramas de raios X e da análise da microestrutura.

Quando analisados em frequências de microondas, esses ressoadores apresentaram o valor da constante dielétrica plausível. Porém, o valor do fator de qualidade ficou aquém do esperado devido à porosidade e a não-formação de fases durante a confecção das amostras [1 e 5].

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos nesse projeto, acredita-se que um aumento da quantidade dos dopantes utilizados aliado a um aumento da temperatura de sinterização (até 1500°C) pode colaborar para uma melhoria significativa nos resultados do comportamento do material em microondas, principalmente em relação ao fator de qualidade. Com essas alterações na confecção das amostras, espera-se obter uma maior densificação e a transformação do material em novas fases com boas propriedades dielétricas [1 e 2].

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ananta, S., Tipakontitukul, R., Tunkasiri, T. Synthesis, formation and characterization of zirconium titanate (ZT) powders. **Materials Letters**, v. 57, n. 18, p. 2637-2642, May 2003.
- [2] Bianco, A., Gusmano, G., Freer, R., Smith, P. Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 6-7, p. 959-963, June 1999.
- [3] Castro, P. J. **Ressonadores Dielétricos e sua Aplicação em Osciladores de Microondas**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1989.
- [4] Fonseca, T. R., Nono, M. C. A., Castro, P. J. **Processamento e Caracterização de cerâmicas de SrO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> para Aplicação**

**como Ressonadores Dielétricos de Microondas.** Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE). São José dos Campos, 2005, 34 p. (INPE-13028-PRE/8305).

[5] Park, Y., Kim, Y.H., Kim, H.G. The phase transition and microwave dielectric properties of tin modified zirconium titanate by melting process. **Materials Science and Engineering B**, v. 40, n. 1, p. 37-41, Aug. 1996.

[6] Siqueira, A. R., Castro, P. J., Nono, M. C. A. **Estudos de Cerâmicas de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  dopadas com SnO, SrO e  $Nb_2O_5$  para Aplicação como Ressonador Dielétrico de Microondas.** Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE). São José dos Campos, 2006, 23 p. (INPE-13961-PRE/9136).

[7] Van Vlack, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais.** Rio de Janeiro: Ed. Campus, 5a edição, 1994.