



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**ESTUDOS DE CERÂMICAS DE ZrO_2 - TiO_2 DOPADAS COM SnO ,
 SrO E Nb_2O_5 PARA APLICAÇÃO COMO RESSOADORES
DIELÉTRICOS DE MICROONDAS**

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

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

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

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

COLABORADOR

José Vitor Candido de Souza (LAS/CTE/INPE)
E-mail: vitor@las.inpe.br

Julho de 2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica (PIBIC), permitindo-me realizar esse trabalho e adquirir uma boa base teórica e prática sobre a ciência dos materiais e suas aplicações.

Agradeço aos meus orientadores, Dr. Pedro José de Castro e Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade concedida a mim e pela paciência em me transmitir e explicar os conceitos necessários à confecção desse trabalho, de maneira especial por eu estar iniciando agora no ramo da iniciação científica.

Agradeço ao colaborador José Vitor Candido de Souza, que me ajudou durante todo o processo de confecção das amostras e na análise dos resultados.

Agradeço à minha irmã, Andreza Ribeiro de Siqueira, por me indicar para essa bolsa de iniciação científica junto aos meus orientadores.

Agradeço ao LAS/CTE/INPE, ao LAP/CTE/INPE, ao AMR/IAE/CTA e ao DEMAR/EEL/USP pela utilização de suas instalações que ajudaram na confecção desse trabalho.

Agradeço aos meus pais, que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial.

RESUMO

Neste trabalho, iniciado em março de 2006, pretende-se estudar ressoadores dielétricos confeccionados de óxido de zircônio (ZrO_2) junto com óxido de titânio (TiO_2) e mais o efeito de pequenas adições de óxido de estanho (SnO), óxido de estrôncio (SrO) e óxido de nióbio (Nb_2O_5), verificando as características de microestrutura e em microondas. Os pré-requisitos para um bom desempenho destes ressoadores dielétricos são um alto valor da constante dielétrica ($\epsilon > 20$), um elevado fator de qualidade devido às perdas dielétricas ($Q > 3000$) e um baixo coeficiente da frequência de ressonância com a temperatura, além de prover facilidade de montagem mecânica devido às suas poucas dimensões, peso e adaptabilidade em circuitos integrados de microondas. Tais dispositivos podem ser utilizados em circuitos de telecomunicações via-satélite com grande estabilidade em frequência para assegurar uma boa qualidade do sinal portador da informação em processos de transmissão e recepção.

Cerâmicas foram confeccionadas com ZrO_2 - TiO_2 (50%-50% em massa) puros e outras com adição de 1% de SnO , 1% de SrO e 1% em massa de Nb_2O_5 . A mistura do pó foi realizada por um agitador mecânico por 8 horas, sendo em seguida compactado por prensagem uniaxial (160 MPa) e prensagem isostática (300 MPa), para produzir corpos cilíndricos de teste de forma que a proporção entre a espessura (H) e o diâmetro (D) seja da ordem de $H/D \approx 0,4$, a fim de evitar a presença de modos ressonantes (tipos de oscilações) indesejáveis em uma larga faixa de frequência. Para quaisquer aplicações, a faixa útil de frequência depende das dimensões do ressoador e do valor da sua constante dielétrica. As amostras foram sinterizadas em $1200^\circ C$ durante 3 horas, e em seguida, levadas para análise de difração de raios X para verificar a composição de fases presentes e no microscópio eletrônico de varredura para verificar a forma de agregação das redes cristalinas, bem como, a possível existência de poros indesejáveis. No futuro, espera-se obter cerâmicas com densidade relativa ainda mais alta, de modo que seja mínima a quantidade de poros inseridos, com o objetivo de melhorar as propriedades dielétricas em altas frequências.

DIELECTRIC RESONATORS OF ZIRCONIA AND TITANIA DOPED WITH TIN, STRONTIUM AND NIOBIUM FOR MICROWAVE APPLICATION

ABSTRACT

This paper presents a systematic study about dielectric resonators manufactured by zirconia and titania (ZrO_2-TiO_2) doped with tin oxide (SnO), strontium oxide (SrO) and niobium oxide (Nb_2O_5) for processes of transmission and reception. For a good performance, these dielectric resonators must have a high selectivity and stability of frequency, high dielectric constant ($\epsilon > 20$), high quality factor ($Q > 3000$) due to the dielectric losses and low temperature coefficient of resonance frequency. The ceramics were prepared using suitable powder mixtures of pure ZrO_2-TiO_2 and with additions of 1% of SnO, SrO and Nb_2O_5 , resulting in four samples for analysis. The samples were pressed, sintered at 1200 °C for 3 hours, characterized in the chemical compound formation using X-ray diffraction and scanned for microstructure densification degree and grain size analysis in SEM (Scanning Electron Microscopy). The dielectric parameters were measured using a suitable microwave system. The main goal of this procedure is to reduce the pores of the ceramic material for improving the microwave dielectric properties.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE SÍMBOLOS	7
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	8
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	9
1.1 – Objetivo	9
CAPÍTULO 2 - RESSOADORES DIELÉTRICOS	10
2.1 – Ressorador Dielétrico	10
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 - Método de Mistura dos Pós	13
3.2 - Método de Secagem	13
3.3 - Método de Granulação	13
3.4 - Método de Prensagem	13
3.5 - Método de Sinterização	14
3.6 - Método de Difração de Raios X	14
3.7 - Método de Microscopia Eletrônica de Varredura	14
3.8 - Método das Medidas em Microondas	15
3.9 - Determinação do Fator de Qualidade	16
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1 - Análise por Difração de Raios X	18
4.2 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	21
4.3 - Medição de Parâmetros Dielétricos em Microondas	23
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	24
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

LISTA DE FIGURAS

1 - LINHAS DE CAMPO MAGNÉTICO E ELÉTRICO NO MODO TE_{018}	10
2 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	12
3 - REPRESENTAÇÃO DO RESSOADOR DIELÉTRICO ENTRE PLACAS METÁLICAS.....	15
4 - MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE EM MICROONDAS.....	15
5 - FOTOGRAFIA ILUSTRATIVA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA.....	16
6 - MEDIÇÃO DA FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA NOS PONTOS DE MEIA POTÊNCIA DO ESPECTRO RESSONANTE.....	17
7 - FOTOGRAFIA ILUSTRATIVA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DETERMINAÇÃO DO FATOR DE QUALIDADE.....	18
8 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA CERÂMICAS DE ZRO_2-TIO_2	19
9 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA CERÂMICAS DE $ZRO_2-TIO_2+NB_2O_5$	19
10 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA CERÂMICAS DE ZRO_2-TIO_2+SRO	20
11 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA CERÂMICAS DE ZRO_2-TIO_2+SNO	20
12 - FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS EM MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DAS AMOSTRAS DE ZRO_2-TIO_2 AMPLIADAS EM 5000X E 10000X, RESPECTIVAMENTE.....	21
13 - FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS EM MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DAS AMOSTRAS DE $ZRO_2-TIO_2+NB_2O_5$ AMPLIADAS EM 5000X E 10000X, RESPECTIVAMENTE.....	22
14 - FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS EM MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DAS AMOSTRAS DE ZRO_2-TIO_2+SRO AMPLIADAS EM 5000X E 10000X, RESPECTIVAMENTE.....	22
15 - FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS EM MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DAS AMOSTRAS DE ZRO_2-TIO_2+SNO AMPLIADAS EM 5000X E 10000X, RESPECTIVAMENTE.....	23

LISTA DE TABELAS

1 - RESULTADOS DA ANÁLISE EM MICROONDAS DAS AMOSTRAS EXPERIMENTAIS	23
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

ZrO_2	-	Zircônia ou óxido de zircônio
TiO_2	-	Titânia ou óxido de titânio
SnO	-	Óxido de estanho
SrO	-	Óxido de estrôncio
Nb_2O_5	-	Óxido de nióbio
Al_2O_3	-	Alumina ou óxido de alumínio
$Cu-K_\alpha$	-	Radiação característica em análises de raios X
ϵ_r	-	Constante dielétrica
Q_0	-	Fator de qualidade não-carregado
τ_f	-	Coefficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura
$TE_{01\delta}$	-	Modo ressonante em ressoadores dielétricos
f	-	Frequência de ressonância
λ	-	Comprimento de onda
d	-	Distância
$^\circ C$	-	Graus Celsius
MPa	-	Megapascal
nm	-	Nanômetros
μm	-	Micrômetros
mm	-	Milímetros
GHz	-	Gigahertz

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	-	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	-	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LAP	-	Laboratório Associado de Plasma
CTE	-	Centro de Tecnologias Especiais
AMR	-	Divisão de Materiais
CTA	-	Centro Técnico Aeroespacial
DEMAR	-	Departamento de Materiais
EEL	-	Escola de Engenharia de Lorena
USP	-	Universidade de São Paulo
IAE	-	Instituto de Aeronáutica e Espaço
RD	-	Ressorador Dielétrico
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
ppm	-	Partes por milhão

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No presente trabalho são propostos o desenvolvimento e a construção de cerâmicas especiais para aplicação como ressoadores dielétricos em microondas, tendo como objetivo sua possível utilização como oscilador local em satélites construídos no INPE. O foco de estudo são os ressoadores dielétricos confeccionados a partir de óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de titânio (TiO_2), provenientes de matérias-primas brasileiras, além da influência de pequenas adições de óxido de estanho (SnO), óxido de estrôncio (SrO) e óxido de nióbio (Nb_2O_5) à composição original. Para um bom desempenho, eles devem possuir um alto valor da constante dielétrica ($\epsilon_r > 20$), elevado fator de qualidade (que é inversamente proporcional à tangente de perdas) ($Q_d \geq 3.000$) e baixo coeficiente de frequência de ressonância com a temperatura.

As cerâmicas, além da composição adequada das fases cristalinas, devem apresentar um alto valor da densidade absoluta a fim de se obter o mínimo de poros que possam afetar negativamente os parâmetros dielétricos em microondas. [1-3]

As amostras foram confeccionadas e caracterizadas quanto à microestrutura e formação de fases, além da sinterização, no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) e a caracterização em microondas foi realizada no Laboratório Associado de Plasma (LAP), ambos localizados no Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do INPE. A prensagem isostática foi efetuada na Divisão de Materiais (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA). A análise da difração de raios X foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP).

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a construção de ressoadores dielétricos altamente estáveis em frequência para aplicação em osciladores de microondas a fim de atingir os seguintes pré-requisitos:

- Constante dielétrica relativa $\epsilon_r > 20$
- Fator de qualidade devido às perdas dielétricas $Q_d \geq 3.000$
- Coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura $\tau_f \approx \pm 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

CAPÍTULO 2

RESSOADORES DIELÉTRICOS

2.1 O Ressorador Dielétrico

O aparecimento do ressoador dielétrico de baixa perda dielétrica e estável em frequência contribuiu com o avanço da miniaturização de circuitos de microondas, devido à suas dimensões reduzidas e alto desempenho em microondas. Em circuitos de microondas, os ressoadores dielétricos filtram, selecionam e sintonizam frequências desejadas, armazenando energia no seu interior, onde oscilam concomitantemente ondas elétricas e magnéticas.

A aplicação de um ressoador dielétrico em um oscilador, além da alta estabilidade em frequência, também apresenta baixo ruído e tamanho e peso reduzidos, características essenciais para a comunicação via satélite. O modo ressonante normalmente utilizado em ressoadores dielétricos denomina-se modo $TE_{01\delta}$ (ou sua variante TE_{011}) que é o mais adequado em telecomunicações por ser capaz de carregar uma maior porção de energia. Para o modo $TE_{01\delta}$ o campo elétrico descreve círculos concêntricos no interior do ressoador dielétrico, enquanto o campo magnético ultrapassa seus limites, como mostrado na Figura 1.

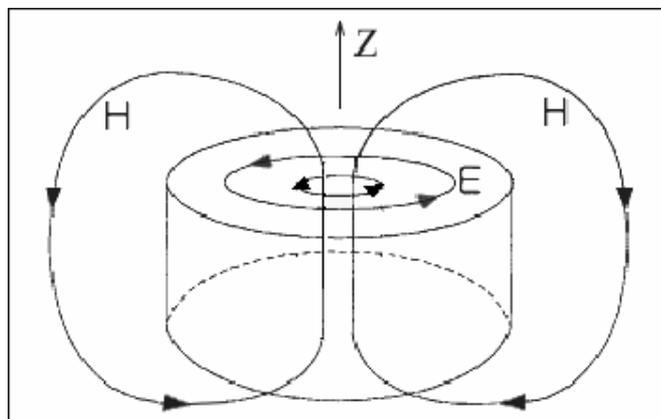


FIGURA 1 – Linhas de campo magnético e elétrico no modo $TE_{01\delta}$

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas na confecção das amostras puras (ZrO_2 e TiO_2) bem como as substâncias adicionadas para a obtenção de diferentes resultados (SnO , SrO e Nb_2O_5) foram fornecidas pela Empresa Certronic S.A, Diadema, SP.

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);
- Difratorômetro de raios X, marca Rich Seiferst & Co, modelo Isso-DEBYEFLEX 1001 Co (DEMAR/EEL/USP);
- 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)

Logo a seguir é apresentado o fluxograma do procedimento experimental do projeto, destacando todas as etapas envolvidas no processo relacionadas com os equipamentos mencionados anteriormente (Figura 2).

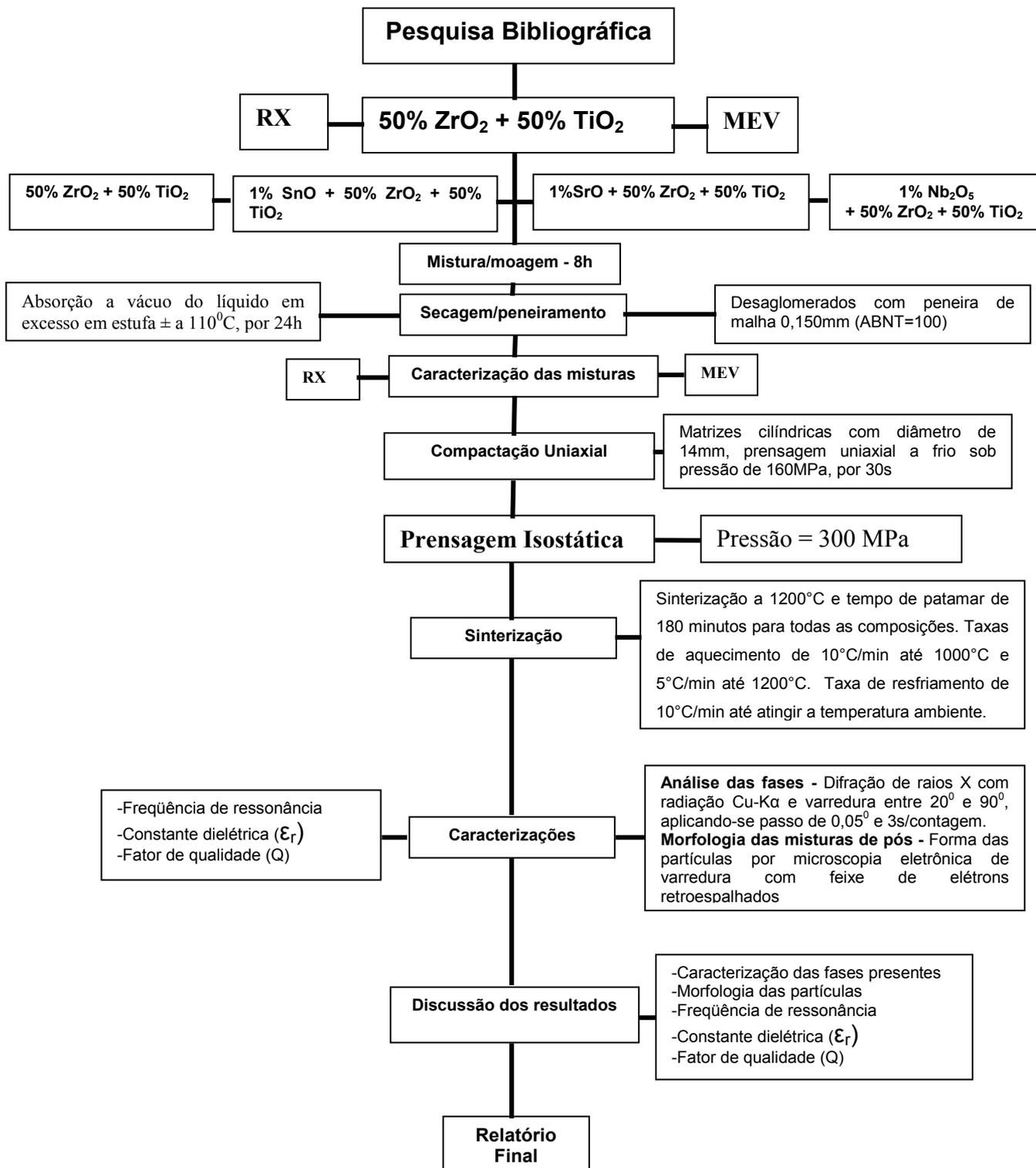


FIGURA 2 – Fluxograma do procedimento experimental

3.1 Método de Mistura dos Pós

As substâncias utilizadas, na forma de pó e dissolvidas em álcool etílico, foram colocadas em um moinho juntamente com 3 esferas de Al_2O_3 e levadas à um agitador mecânico pelo período de 8 horas, com rotação apenas no sentido horário. A mistura foi dissolvida em álcool etílico para uma melhor homogeneização durante o processo, bem como as esferas de Al_2O_3 que, sendo resistentes, permaneceram intactas durante o processo e também colaborou para uma melhor mistura entre os componentes, fator importante na confecção das amostras.

3.2 Método de Secagem

Devido à utilização do meio alcoólico durante a mistura dos pós, foi necessária uma etapa de secagem dos mesmos, que foi realizada em uma estufa a uma temperatura de 70 °C (temperatura de ebulição do álcool etílico), processo que não interferiu na composição original da mistura.

3.3 Método de Granulação

Após a secagem a mistura foi submetida a uma etapa de peneiração/granulação, a fim de desagregar os aglomerados provenientes do processo de secagem, utilizando uma peneira ABNT 100, fazendo o produto retornar a forma de pó.

3.4 Método de Prensagem

O método de granulação, utilizado anteriormente, influencia no tamanho das partículas, na forma e na textura dos aglomerados, fatores esses que influenciam na etapa de prensagem e nas características micro estruturais da peça obtida. Por isso, a massa deve possuir fluidez e densidade de preenchimento elevadas para que o método de prensagem apresente resultados plausíveis.

Foram utilizados dois tipos de prensagem nessa etapa do trabalho: 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 do molde previamente utilizado.

-Prensagem isostática: O material pré-prensado é submetido a uma pressão aplicada por um fluido, que a distribui em todas as direções.

Os valores de pressão utilizados foram de 160 MPa na prensagem uniaxial e de 300 MPa na prensagem isostática, obtidos a partir de experimentos anteriores muito semelhantes a esse presente trabalho.

3.5 Método de Sinterização

A sinterização é o tratamento térmico da peça a verde, que ocorre mediante a coalescência das partículas para formar uma massa densa. Esse processo resulta em alterações significativas na amostra confeccionada, como: na redução da sua área total específica, na redução do seu volume aparente total, na redução dos seus poros intergranulares e no aumento da sua resistência mecânica.

Apesar de todos os cuidados tomados, o aparecimento de poros é inevitável. Porém, com o processo da sinterização, as partículas se unem em um contato mais íntimo, quando os poros se tornam menores e adquirem a forma esférica.

Neste método de sinterização foram utilizados 1200 °C durante um tempo de 180 minutos com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C e 5 °C/min até 1200 °C. O resfriamento também foi controlado, com uma taxa de redução da temperatura de 10 °C/min, até a temperatura ambiente.

3.6 Método de Difração de Raios X

A análise da difração de raios X permite a identificação dos elementos componentes das amostras e de sua estrutura cristalina, auxiliando nas análises qualitativas e quantitativas do material.

Foi utilizado o seguinte procedimento:

- Para evitar contaminações, todos os materiais envolvidos no processo foram previamente limpos;
- Quando necessário, foi feito um aplainamento da superfície da amostra para a obtenção de melhores resultados;
- As amostras, então, foram devidamente posicionadas dentro do aparelho de raios X para receber as ondas emitidas.

Foi possível detectar e analisar as fases presentes nas amostras por intermédio de um difratômetro de raios X, empregando-se uma radiação Cu-K α com todo emissor de filamento de cobre ($\lambda = 1,54439$).

Com os resultados da difração de raios X é possível se determinar a estrutura cristalina do material, onde cada pico de alta intensidade surge quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito.

3.7 Método de Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura tem como objetivo analisar a superfície e a composição interna da amostra, verificando a existência de poros e irregularidades indesejáveis que podem ter ocorrido durante o processo de confecção do material. A imagem, com excelente resolução, é obtida pela reflexão de um feixe de elétrons incididos na amostra previamente fraturada. Porém, para que isso ocorra, é preciso que o material seja recoberto com uma fina camada de ouro ($\approx 0,5$ nm), um metal condutor e pouco suscetível à oxidação, tornando a amostra condutora elétrica e permitindo que a reflexão do feixe de elétrons ocorra.

3.8 Método das Medidas em Microondas

Para determinar a constante dielétrica, o ressonador dielétrico foi colocado entre placas metálicas paralelas, como ilustra a Figura 3. A partir do valor medido da frequência de ressonância, a constante dielétrica é determinada por meio do aplicativo “Mathematica” em um microcomputador, através de uma equação que estabelece a dependência entre a frequência de ressonância, a constante dielétrica e as dimensões de ressonador. A precisão dessa medida depende também da precisão das medidas da altura e do diâmetro do ressonador dielétrico.

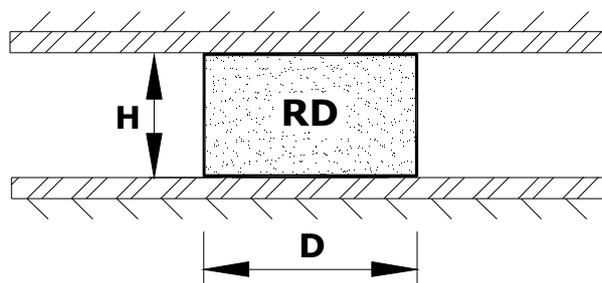


FIGURA 3 – Representação do ressonador dielétrico entre placas metálicas

O arranjo experimental usado nas medidas em microondas, tanto da constante dielétrica como do fator de qualidade é mostrado na Figura 4. O ressonador é excitado pela radiação proveniente de um gerador de microondas através de uma sonda elétrica; diametralmente oposta uma outra sonda coleta o sinal irradiado pelo ressonador, que é enviado à tela do analisador de rede. O dispositivo é acondicionado numa caixa metálica de testes, para evitar perdas por irradiação.

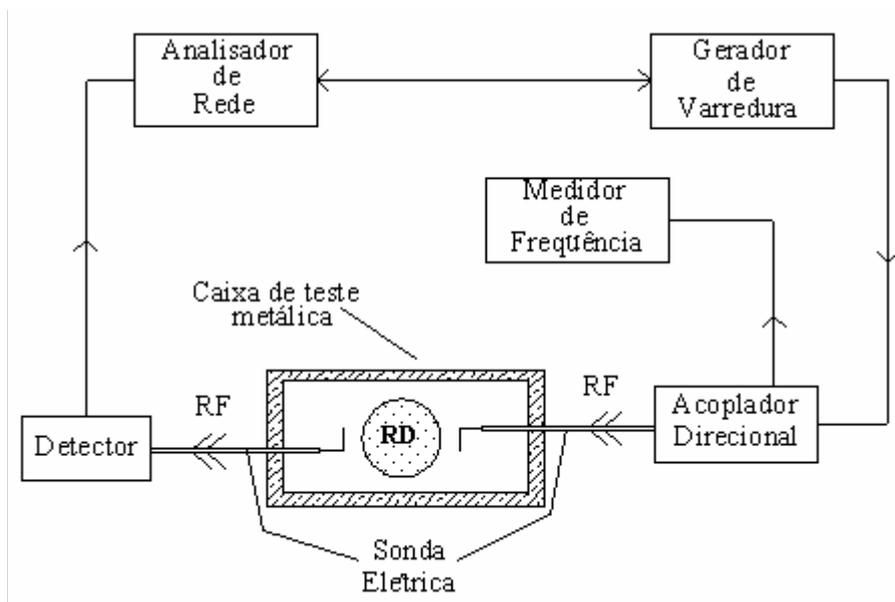


FIGURA 4 – Montagem experimental para a análise em microondas

A fotografia abaixo (Figura 5), tirada durante os testes experimentais, ilustra essa etapa do projeto.



FIGURA 5 – Fotografia ilustrativa do procedimento experimental de determinação da constante dielétrica

3.9 Determinação do Fator de Qualidade

O fator de qualidade (Q) representa a relação entre a energia armazenada e a energia dissipada por ciclo. Experimentalmente o fator de qualidade carregado (Q_0) é determinado através das medidas de frequência nos pontos de meia-potência, conforme retrata a Figura 6. Para evitar perdas ôhmicas nas paredes metálicas, o ressonador foi colocado entre discos de teflon.

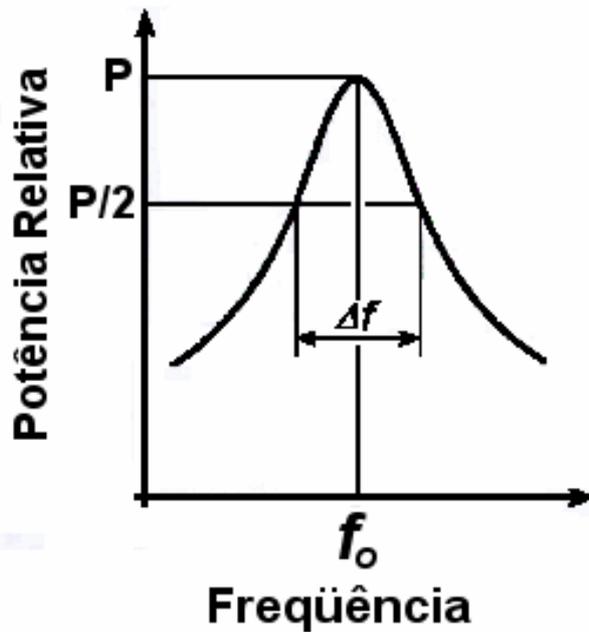


FIGURA 6 - Medição da frequência de ressonância nos pontos de meia potência do espectro ressonante

Experimentalmente, o fator de qualidade (Q) é calculado por:

$$Q = \frac{f_0}{f_1 - f_2}$$

Sendo:

f_1 e f_2 – faixa de passagem nos pontos de meia-potência

f_0 – frequência de ressonância.

Esse procedimento é ilustrado pela seguinte fotografia obtida durante os testes experimentais (Figura 7).



FIGURA 7 – Fotografia ilustrativa do procedimento experimental para determinação do fator de qualidade

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise por Difração de raios X

Os resultados obtidos com a análise por difração de raios X das amostras são apresentados abaixo, sendo: ZrO_2-TiO_2 (Figura 8), $ZrO_2-TiO_2+Nb_2O_5$ (Figura 9), ZrO_2-TiO_2+SrO (Figura 10) e ZrO_2-TiO_2+SnO (Figura 11).

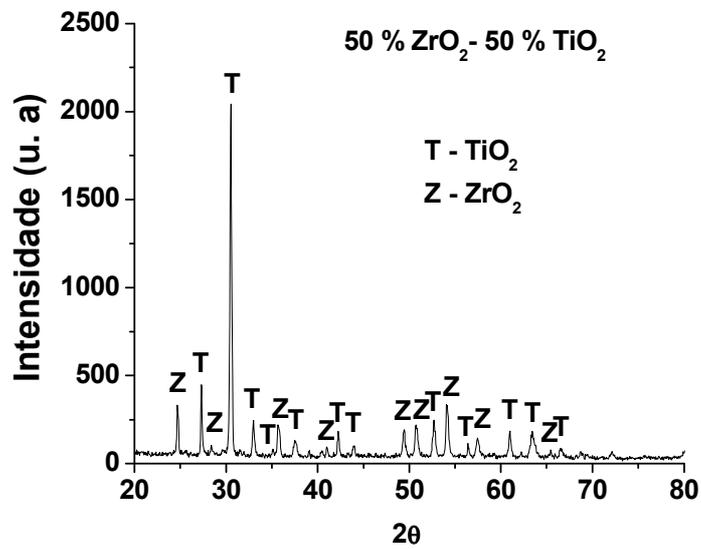


FIGURA 8 – Difratoograma de raios X para cerâmicas de ZrO₂-TiO₂

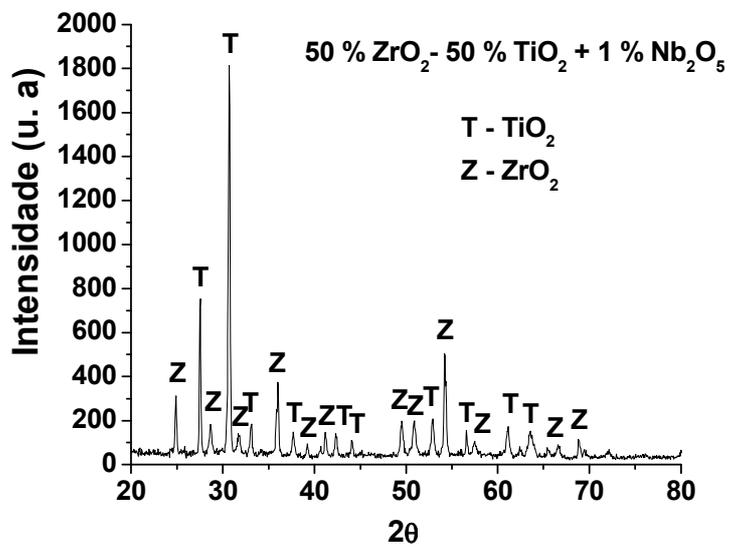


FIGURA 9 - Difratoograma de raios X para cerâmicas de ZrO₂-TiO₂+Nb₂O₅

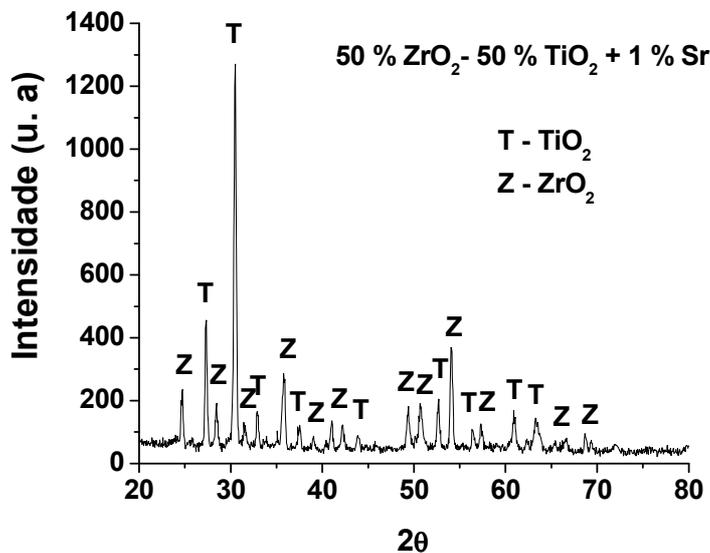


FIGURA 10 - Difratoograma de raios X para cerâmicas de ZrO₂-TiO₂+SrO

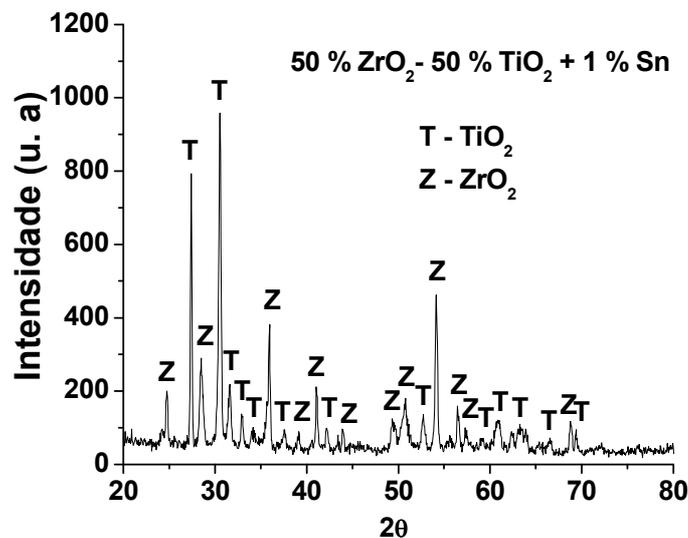


FIGURA 11 - Difratoograma de raios X para cerâmicas de ZrO₂-TiO₂+SnO

As análises de raios X das misturas de pós após moagem de 8h foram realizadas e não mostraram nenhuma transformação de fase durante esse processo, estando de acordo com a literatura [4].

Analisando os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1200°C e tendo como mistura base 50 % ZrO₂ e 50 % TiO₂, observou-se variações nas intensidades dos picos. Entretanto, nos difratogramas com adição de 1% de SnO, SrO e Nb₂O₅, observou-se pequenas quantidades de novos picos, que não foram quantificados devido a resolução do equipamento utilizado. Entretanto nessas análises são observados a predominância dos picos

de Ti e Zr, característicos das fases de partida, evidenciando que não houve transformação de fase para a temperatura utilizada nesse projeto, mas de acordo com a literatura a utilização 50 % ZrO₂ e 50 % TiO₂ como material base e sinterizado a temperatura de 1200 °C, pode ter dado início a formação da fase ZrTiO₄ em pequenas quantidades não quantificadas [5]. Para consolidação de que não houve estabilização de fase foi utilizada a ficha JCPDS 17-0923, onde foi confirmada a não transformação da fase monoclinica para tetragonal.

4.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras a serem analisadas foram recobertas por uma fina camada de ouro (30 nm), tornando-se condutoras e permitindo a interação com o feixe de elétrons emitido por um filamento de tungstênio durante 3 minutos. Assim, pôde-se observar o grau de densificação do material e o tamanho dos poros [1-3].

A seguir são apresentadas as microfotografias com aumento de 5000 vezes e 10000 vezes das amostras de ZrO₂-TiO₂ (Figura 12), ZrO₂-TiO₂+Nb₂O₅ (Figura 13), ZrO₂-TiO₂+SrO (Figura 14) e ZrO₂-TiO₂+SnO (Figura 15).

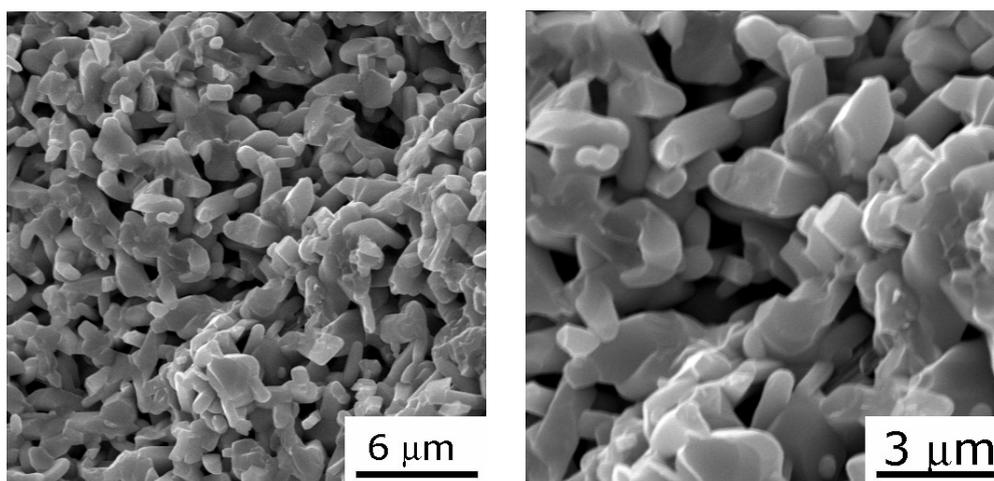


FIGURA 12 – Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície de fratura das amostras de ZrO₂-TiO₂ ampliadas em 5000x e 10000x, respectivamente.

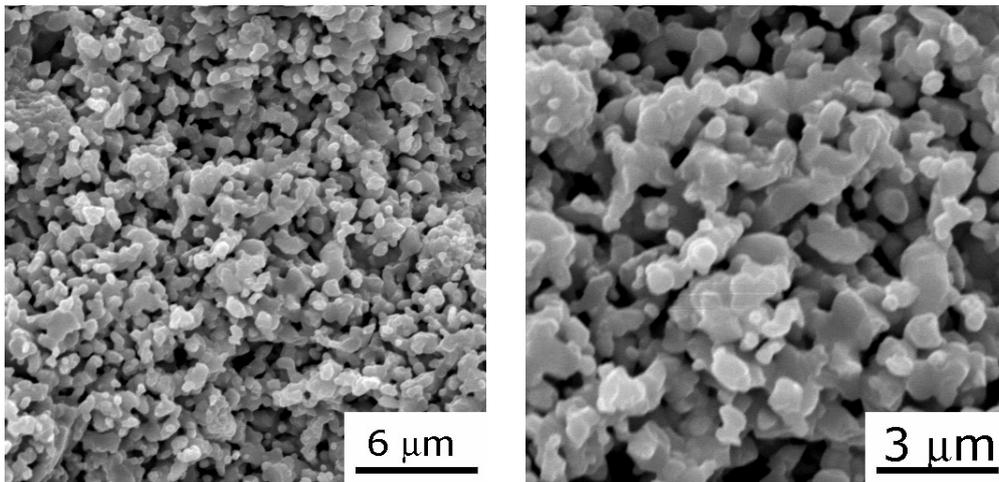


FIGURA 13 – Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície de fratura das amostras de $ZrO_2-TiO_2+Nb_2O_5$ ampliadas em 5000x e 10000x, respectivamente.

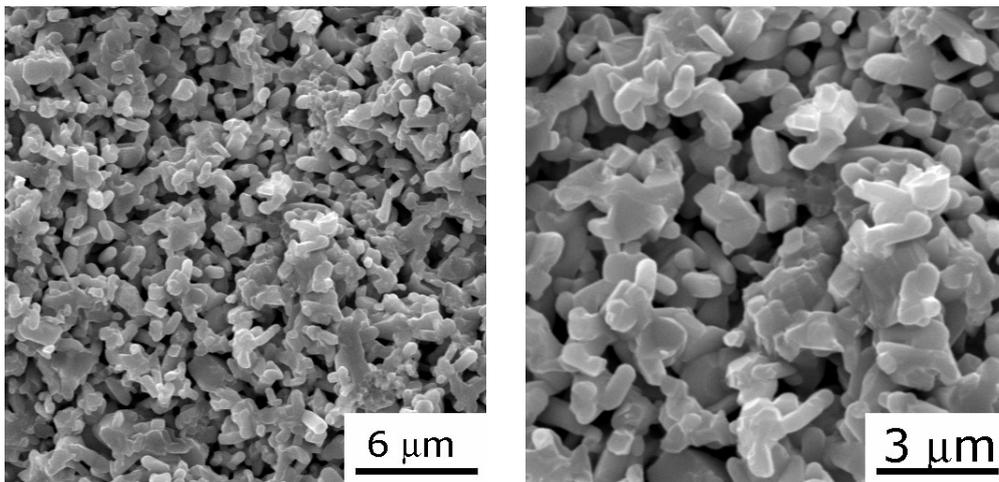


FIGURA 14 – Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície de fratura das amostras de ZrO_2-TiO_2+SrO ampliadas em 5000x e 10000x, respectivamente.

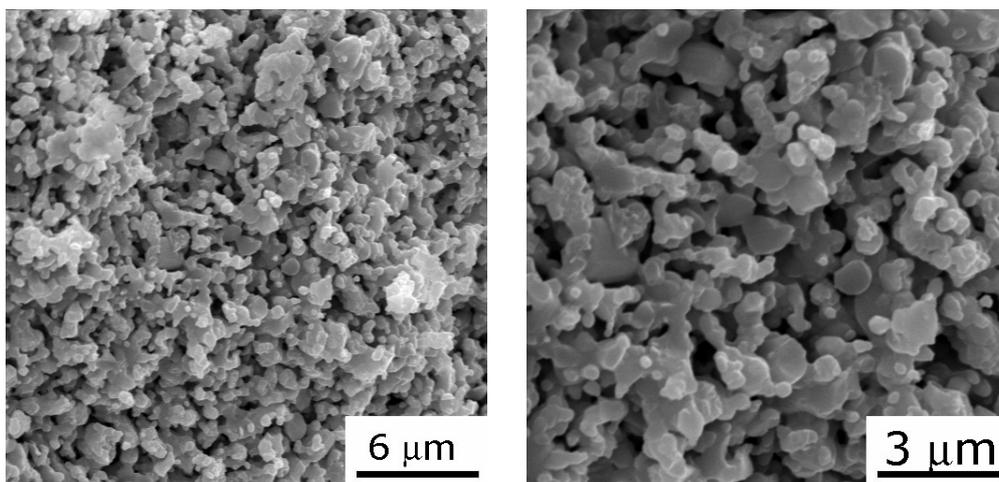


FIGURA 15 – Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície de fratura das amostras de ZrO_2-TiO_2+SnO ampliadas em 5000x e 10000x, respectivamente.

Analisando as micrografias pode-se dizer que, para todas as amostras, houve predominância da fase de zircônia ZrO_2 (monoclínica) e TiO_2 (rutilo), não apresentando completa transformação de fase. Entretanto, na amostra ZrO_2-TiO_2 (Figura 12), pode-se observar uma microestrutura com grãos mais definidos, enquanto que para a amostra $ZrO_2-TiO_2+Nb_2O_5$, o óxido de nióbio promoveu uma pequena redução no tamanho de partículas, fato também ocorrido na amostra ZrO_2-TiO_2+SnO (Figura 15), enquanto que na amostra ZrO_2-TiO_2+SrO (Figura 14) a redução do tamanho de partículas foi menor.

De uma maneira geral as micrografias mostram que todas as amostras são levemente porosas e com tamanho de grãos menores que $2\ \mu m$. Isso se deve a temperatura de sinterização não ter sido suficientemente alta e acredita-se, que em temperaturas maiores, o tamanho de grãos pode aumentar e a porosidade reduzir [6].

4.3 Medição de Parâmetros Dielétricos em Microondas

Os resultados das medidas em microondas para os ressoadores dielétricos são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - Resultados da análise em microondas das amostras experimentais

Amostra RD	Diâmetro [mm]	Espessura [mm]	f [GHz] → $\epsilon \pm 0,3$	Fator Q (5,5500 GHz)
$ZrO_2 + TiO_2$ (ZTO)	$12,85 \pm 0,01$	$5,24 \pm 0,02$	7,7961 22,4	2.210
ZTO + SnO	$13,22 \pm 0,03$	$5,35 \pm 0,01$	7,4840 23,2	1.730
ZTO + Nb_2O_5	$13,22 \pm 0,03$	$5,35 \pm 0,01$	7,5166 23,1	1.790
ZTO + SrO	$12,90 \pm 0,01$	$4,78 \pm 0,02$	7,8736 24,8	2.230

De acordo com a tabela 1, a constante dielétrica para os diversos ressoadores apresentou um valor médio de 24,4. Quanto ao fator de qualidade, o valor máximo não ultrapassou a 2230, ficando aquém do valor esperado – 3000. Tal fato pode ser devido à não-

total densificação das cerâmicas, pois formou um número excessivo de poros, fazendo com que se obtivesse um valor relativamente baixo não só para o fator de qualidade, como também, para a constante dielétrica.

Na pesquisa futura, a ênfase será dirigida para uma densificação mais extensiva para as cerâmicas. Para atingir esse objetivo, a preparação das cerâmicas será feita de uma maneira mais elaborada, além de aumentar o teor dos elementos dopantes – nióbio, estrôncio e estanho ou mesmo uma mistura de todos eles.

As cerâmicas implementadas agora como ressoadores dielétricos em circuito de microondas apresentaram uma faixa útil em torno de 5,50 a 6,00 GHz.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Nas amostras confeccionadas de ZrO_2-TiO_2 (50%-50%) observou-se, com os resultados da análise por difração de raios X, que não ocorreu transformação de fase nas condições de temperatura utilizada, já que os picos de Zr e Ti foram majoritários no difratograma obtido.

Porém, nas amostras com adição de 1% de SnO, 1% de SrO e 1% de Nb_2O_5 surgiram novos picos que não puderam ser identificados devido à resolução do equipamento utilizado. Acredita-se que esses novos picos podem representar a fase $ZrTiO_4$ que, segundo a literatura, pode aparecer após sinterizações de 1200 °C, como realizado nesse projeto. Apesar disso, por se apresentarem em pequenas quantidades, esses novos picos presentes nos difratogramas das amostras não mostraram influência na microestrutura do material.

Por apresentarem valores relativamente baixos do fator de qualidade e da constante dielétrica as cerâmicas investigadas necessitam de uma densificação maior para evitar uma quantidade excessiva de poros. Acredita-se que os resultados obtidos foram em função do tipo de material adicionado, proporcionando um melhor resultado para a cerâmica com adição de Sr. Em continuação ao trabalho, pesquisas futuras serão dirigidas ao processo de confecção de novas cerâmicas com ênfase na adição de teores mais altos dos dopantes, buscando um melhor desempenho em microondas dos ressoadores dielétricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Van Vlack, L. H. **“Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais”**. Editora Campus, 5ª edição, Rio de Janeiro, 1994.
- [2] Fonseca, T. R.; Nono, M. C. A.; Castro, P. J. **“Cerâmicas de nanotitanato de bário para aplicação como ressoadores dielétricos em microondas”**. Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE). INPE-11593-PRE/6977. São José dos Campos, INPE, 2004.
- [3] Fonseca, T. R.; Nono, M. C. A.; Castro, P. J. **“Processamento e caracterização de cerâmicas de $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ para aplicação como ressoadores dielétricos em microondas”**. Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE). INPE-13028-PRE/8385. São José dos Campos, INPE, junho de 2005, 34 p.
- [4] Xigeng, M.; Sun, D.; Hoo, P. W.; Liu, J.; Hu, Y.; Chen, Y. **“Effect of titania addition on yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics sintered at high temperatures”**. *Ceramics International* V. 30, 2004.
- [5] Zhang, R. B.; Gao, L. **“Effect of peptization on phase transformation of TiO_2 nanoparticles”**. *Mater. Res. Bull.* 36, 2000.
- [6] Jain, M. K.; Bhatnagar, M. C.; Sharma, G. L. **“Effect of Li^+ doping on $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ humidity sensor”**. *Sensors and Actuators b: Chemical*, v. 55, 1999.