



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

**ESTUDO DE CERÂMICAS DO SISTEMA  $TiO_2$ - $ZrO_2$  PARA  
APLICAÇÃO COMO RESSOADORES DIELÉTRICOS  
EM MICROONDAS**

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

Ana Luíza Carvalho Barquete (EEL-USP/INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [analuiza@las.inpe.br](mailto:analuiza@las.inpe.br)

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

E-mail: [castro@plasma.inpe.br](mailto:castro@plasma.inpe.br)

Dr<sup>a</sup>. 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 Cândido de Souza (LAS/CTE/INPE, Co-orientador)

E-mail: [vitor@las.inpe.br](mailto:vitor@las.inpe.br)

**INPE**

**São José dos Campos**

**Julho de 2009**

***"A imaginação é mais importante que o conhecimento.  
O conhecimento é limitado. A imaginação envolve o mundo."***

***Albert Einstein***

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, aos meus pais e minha família por todo apoio, carinho, amor e por sempre acreditarem em mim e na minha capacidade. Agradeço ao CNPq por ter-me concedido a bolsa de Iniciação Científica fazendo com que ampliasse meus conhecimentos em Ciência e Engenharia de Materiais.

Agradeço aos meus Orientadores Dr. Pedro José de Castro, Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono e Dr. José Vitor Candido de Souza pela oportunidade concedida a mim para a realização deste projeto, além de transmitirem os conceitos necessários para a elaboração deste trabalho.

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

Agradeço também aos colegas de laboratório e amigos pela amizade e companheirismo e pela ajuda nos momentos em que precisei.

## RESUMO

Recentes progressos em telecomunicações móveis e via-satélite tem proporcionado uma alta demanda no desenvolvimento de componentes de microondas. Em particular, a miniaturização de dispositivos cerâmicos de microondas requer alta constante elétrica, baixa perda dielétrica e alta estabilidade de frequência. Neste trabalho são relatados, estudados e discutidos o processamento e caracterização das cerâmicas do sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Foram confeccionadas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  puro,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  nas respectivas proporções de 90-10, 80- 20 e 70-30 (% em massa), e  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  na proporção de 80-20-20, respectivamente. As cerâmicas passaram pelo processo de mistura e moagem de pós por 8 horas e em seguida foram compactadas por prensagem uniaxial (160 MPa) e prensagem isostática (300MPa). As amostras foram sinterizadas na temperatura de 1400°C, caracterizadas quanto às suas propriedades físicas - microestrutura e fases cristalinas através de análises de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura e quanto às suas propriedades dielétricas em microondas (frequência de ressonância, constante dielétrica e fator de qualidade devido às perdas dielétricas). O objetivo principal do projeto em pauta é obter cerâmicas com propriedades promissoras para o uso em circuitos de microondas como ressoadores dielétricos na função de elemento determinador da frequência de um oscilador ou filtro. Além disso, para tal objetivo as cerâmicas devem apresentar microestrutura homogênea, densidade relativa alta e fase cristalina definida.

## ÍNDICE

Lista de figuras .....	5
Lista de tabelas.....	6
Lista de símbolos.....	7
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	8
CAPÍTULO 2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
2.1.Ressonadores dielétricos .....	9
2.2 Aplicações dos ressonadores dielétricos.....	10
CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
3.1. Preparação das amostras .....	12
3.1.1. Compactação das pastilhas.....	12
3.1.2. Compactação dos corpos cerâmicos por prensagem isostática.....	13
3.1.3. Sinterização.....	13
3.2. Caracterizações microestruturais das amostras sinterizadas .....	14
3.2.1. Fases presentes .....	14
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	14
3.3. Caracterizações dielétricas em microondas.....	14
3.3.1. Determinação da constante dielétrica .....	15
3.3.2. Determinação do fator de qualidade .....	16
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1. Análise por difração de raios-X das amostras.....	18
4.2. Análises por microscopia eletrônica varredura (MEV).....	20
4.3. Medição de parâmetros dielétricos em microondas.....	23
4.3.1. Propriedades dielétricas.....	23
CONCLUSÃO.....	25
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	26

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição das linhas dos campos elétricos e magnéticos do modo eletromagnético $TE_{016}$ .....	9
Figura 2. Diagrama de fases do sistema $TiO_2-ZrO_2$ .....	11
Figura 3. Amostras de RDs sinterizadas à $1400^\circ C$ .....	13
Figura 4. Caixa de teste com as amostras para as medições em microondas das características dielétricas.....	15
Figura 5. Montagem experimental para medição das características dos RDs Em microondas.....	16
Figura 6. Equipamentos utilizados para determinar os parâmetros dielétricos em microondas: a) acoplador direcional, detector e caixa de teste e b) esquema geral com gerador de varredura e analisador de rede.....	16
Figura 7. Representação da forma de medição do fator $Q_c$ com indicação dos pontos de meia-potência do espectro de ressonância.....	17
Figura 8. Difratoograma de raios X para cerâmica de $TiO_2$ puro.....	18
Figura 9. Difratoograma de raios X para cerâmica de $TiO_2 + 10\%ZrO_2$ .....	19
Figura 10. Difratoograma de raios X para cerâmica de $TiO_2 + 20\%ZrO_2$ .....	19
Figura 11. Difratoograma de raios X para cerâmica de $TiO_2 + 30\% ZrO_2$ .....	20
Figura 12. Micrografia da amostra com 100 % de $TiO_2$ .....	21
Figura 13. Micrografia da amostra com 10% de $ZrO_2$ .....	21
Figura 14. Micrografia da amostra com 20% de $ZrO_2$ .....	22
Figura 15. Micrografia da amostra com 30% de $ZrO_2$ . .....	22
Figura 16. Micrografia da amostra com 20% de $ZrO_2$ e 20% de $Ta_2O_5$ .....	23

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição e densidade das amostras $ZrO_2-TiO_2$ .....	12
Tabela 2. Resultados da análise em microondas das amostras.....	24

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\epsilon$  - Constante dielétrica

$Q_c$  – Fator de qualidade carregado

$Q_0$ - Fator de qualidade não carregado

$ZrO_2$  - Óxido de zircônio

$TiO_2$  - Óxido de titânio

d - Diâmetro

h - Horas

s - Segundo

MPa – Megapascal

°C - Grau Celsius

$f_0$  - Freqüência de ressonância

$f_1$  e  $f_2$  - freqüências que indicam a largura de faixa ( $\Delta f$ ) nos pontos de meia-potência do espectro de ressonância

$\lambda$  - Comprimento de onda

GHz - Gigahertz

mm - Milímetro

Cu- $K_\alpha$  - Radiação características em análises de raios X

min - Minuto

$\beta$  - Coeficiente de acoplamento

$TE_{010}$  e  $TE_{011}$  – Modos ressonantes em ressoadores dielétricos

% - Porcentagem

rpm - Rotações por minuto

$\mu m$  – Micrômetro

g - grama

° - graus



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico em telecomunicação via satélite e móvel, vem aumentando a miniaturização dos equipamentos e dispositivos em altas frequências. O desenvolvimento de vários tipos de cerâmicas especiais tem sido requerido nas últimas décadas para aplicação como ressoadores dielétricos (RDs) em microondas. Estes RDs utilizados em filtros e osciladores tornam-se componentes importantes no sistema de comunicação devido a sua compatibilidade em circuitos integrados de microondas e facilidade de montagem mecânica. Para um bom desempenho os RDs devem possuir alto valor da constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ), elevado fator de qualidade ( $Q_0$ ) e alta estabilidade de frequência [1]. As cerâmicas do sistema  $TiO_2$ - $ZrO_2$ , de alguma forma, têm sido são utilizadas como ressoadores dielétricos devido as suas boas propriedades dielétricas [2-4].

Os objetivos deste trabalho de iniciação científica foram:

- Desenvolver os RDs do sistema  $TiO_2$ - $ZrO_2$  altamente seletivos e estáveis em frequência para aplicação em oscilador de microondas com os seguintes parâmetros em microondas: constante dielétrica ( $\epsilon_r > 25$ ) e fator de qualidade devido às perdas dielétricas ( $Q_0 \geq 2000$ ).
- Desenvolver e/ou otimizar técnicas de misturas de pós iniciais de forma a se obter uma maior homogeneidade química dessas misturas e uma diminuição da porosidade das cerâmicas.
- Estudo da correlação dessas misturas de pós com o tempo e a temperatura de sinterização, com a microestrutura das cerâmicas obtidas e, também, com os parâmetros de propriedades dielétricas em microondas dos RDs.

## CAPÍTULO 2

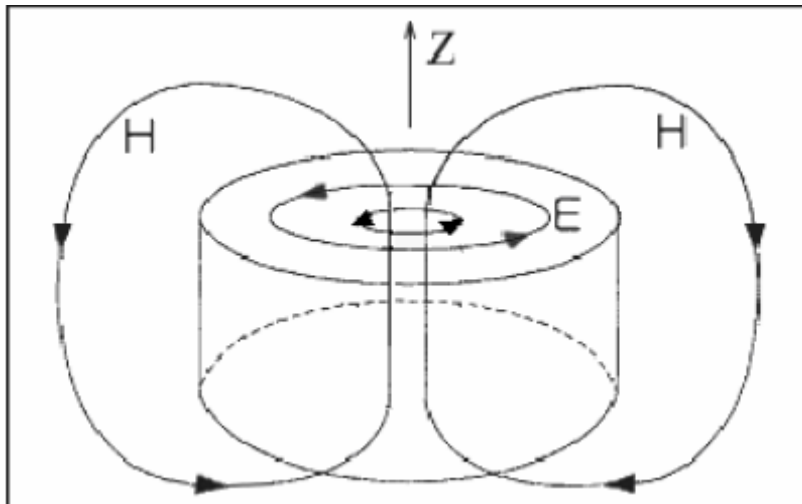
### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1. Ressonadores Dielétricos

Ressonadores dielétricos são dispositivos análogos às cavidades ressonantes metálicas que apresentam vantagens sobre aquelas, devido a sua alta constante dielétrica, poucas perdas dielétricas, alta estabilidade em frequência, dimensões reduzidas, baixo custo, facilidade de montagem e compatibilidade com os circuitos integrados de microondas.

Os RDs são geralmente de forma cilíndrica, porém pode-se encontrá-los na forma tubular ou esférica e de paralelepípedo. Em RDs cilíndricos o modo ressonante preponderante é o  $TE_{01\delta}$  – o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia e por isso é o mais adequado para comunicação. Para o modo  $TE_{01\delta}$  o campo elétrico descreve círculos concêntricos no interior do ressonador dielétrico, enquanto o campo magnético ultrapassa seus limites, como mostrados na Figura 1 [5].

Figura 1. Distribuição das linhas dos campos elétricos e magnéticos do modo eletromagnético  $TE_{01\delta}$



## **2.2. Aplicações dos ressoadores dielétricos**

As principais aplicações dos ressoadores dielétricos são como osciladores e filtros de frequência. Os osciladores de microondas com RD têm mostrado ser compatíveis com as exigências do sistema moderno de telecomunicação (como telecomunicação via satélites), devido às suas características de alta estabilidade de frequência, baixo ruído, dimensões e pesos reduzidos. Os filtros de frequência com RDs têm sido amplamente utilizados em substituição aos filtros de ondas convencionais, devido a sua alta seletividade, estabilidade em frequência e redução de tamanho, peso e custo [6-8]. Para aplicação em microondas a faixa ótima de frequência está compreendida entre 1 e 20 GHz, abaixo deste valor as dimensões são muito grandes (diâmetro = 50mm e  $\epsilon = 40$ ) e acima de 20 GHz as dimensões são muito pequenas.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo desse projeto é o desenvolvimento materiais cerâmicos à base de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  para uso em circuitos de microondas. Serão utilizados pós de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  em quantidades variadas. As matérias-primas utilizadas apresentam alta pureza. O  $TiO_2$  foi obtido junto à Empresa Certronic Ind. E Com. Ltda. e o  $ZrO_2$  foi fornecido pela Empresa Zhongshun Chemical Equipment Co. Ltd. As composições foram processadas pela rota da mistura. A Tabela 1 mostra as composições utilizadas e a densidade relativa das amostras sinterizadas. Para determinação das fases presente no  $TiO_2$  após sinterizações foi utilizado o diagrama de fases [9] (Figura 2).

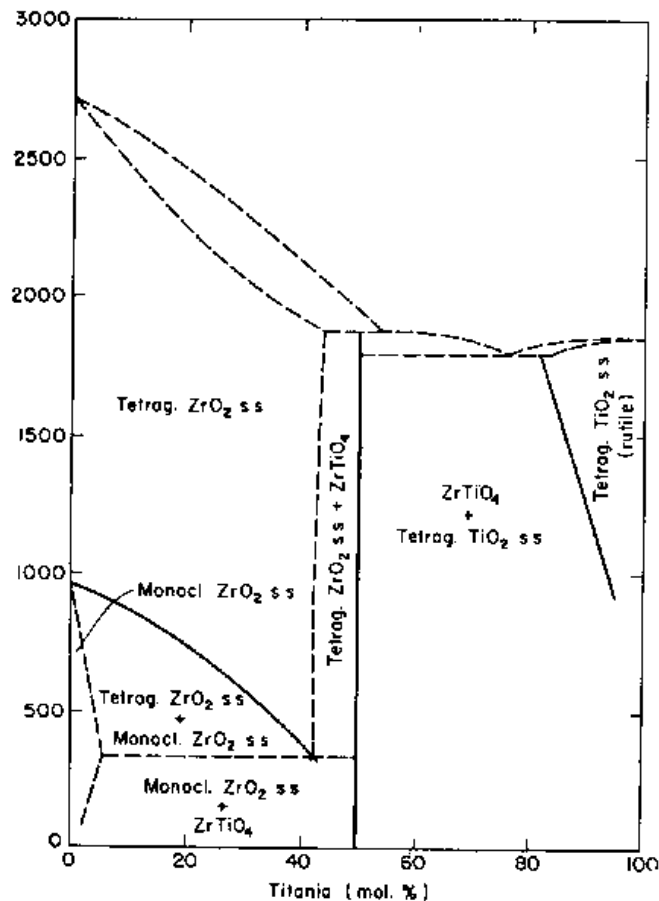


Figura 2. Diagrama de fases do sistema  $TiO_2$ - $ZrO_2$ .

Tabela 1. Composição e densidade das amostras de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

<b>Amostra</b>	<b>TiO<sub>2</sub>(%)</b>	<b>ZrO<sub>2</sub>(%)</b>	<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(%)</b>	<b>Densidade relativa %</b>
<b>A</b>	<b>100</b>	<b>–</b>	<b>–</b>	<b>90</b>
<b>B</b>	<b>90</b>	<b>10</b>	<b>–</b>	<b>86</b>
<b>C</b>	<b>80</b>	<b>20</b>	<b>–</b>	<b>86</b>
<b>D</b>	<b>70</b>	<b>30</b>	<b>–</b>	<b>89</b>
<b>E</b>	<b>80</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>78</b>

Efetuuou-se inicialmente a pesagem dos pós em balança analítica, com precisão de duas casas decimais, procedendo-se a seguir o processo de moagem por via úmida, em um moinho de atrito em meio a álcool etílico na velocidade de 200 rpm por um período de 8 horas. Durante a moagem foram utilizadas esferas de zircônia com diâmetro de 8 mm, haste de agitação e câmara de moagem fabricadas com polipropileno, visando evitar a contaminação das misturas pelo desgaste e atrito das partes em contato com as misturas de pós.

Após a moagem, foi efetuada a secagem dessas misturas, utilizando absorção a vácuo do líquido em excesso, e em seguida, estufa a 100 °C por 24h. Os pós foram em seguida desaglomerados pela seguinte seqüência de peneiras: 125 e 32µm.

### **3.1. Preparação das Amostras**

#### **3.1.1. Compactação das pastilhas**

Foram confeccionados corpos a verde com matrizes cilíndricas de diâmetro de 14 mm. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificados com estearina para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. Foi executada uma prensagem uniaxial a frio sob pressão de 80 - 120 MPa por

30s. Uma pressão máxima foi suportada pelo corpo a verde de modo que não fraturasse. Foram usados 2,0 g de pó por amostra.

### 3.1.2. Compactação dos corpos cerâmicos por prensagem isostática

A etapa de compactação é considerada fundamental para o desenvolvimento de corpos cerâmicos de alta densidade. Numa primeira etapa, foram estudados diversos valores de carga nos corpos de prova, sendo que as pressões de compactação otimizadas variaram entre 180 e 300 MPa.

### 3.1.3. Sinterização

Para realização da sinterização das amostras foi utilizado um forno que atinge temperaturas de até 1700 °C, ao ar e com controle para até 10 patamares de aquecimento.

As amostras foram sinterizadas na temperatura de 1400 °C, com taxa de aquecimento fixa de 10 °C/min e com tempo de permanência de 180 minutos. As taxas de aquecimento foram de 10 °C/ min até a temperatura final. A taxa de resfriamento foi máxima de 10 °C/min até temperatura ambiente seguindo a inércia do forno. Foram avaliadas nas amostras sinterizadas (Figura 2), as influências das temperaturas de sinterização, patamar, adição de  $ZrO_2$  e  $Ta_2O_5$  e tamanho de partículas nos resultados de densificação, microestrutura, e conseqüentemente, nas propriedades mecânicas dos produtos sinterizados.

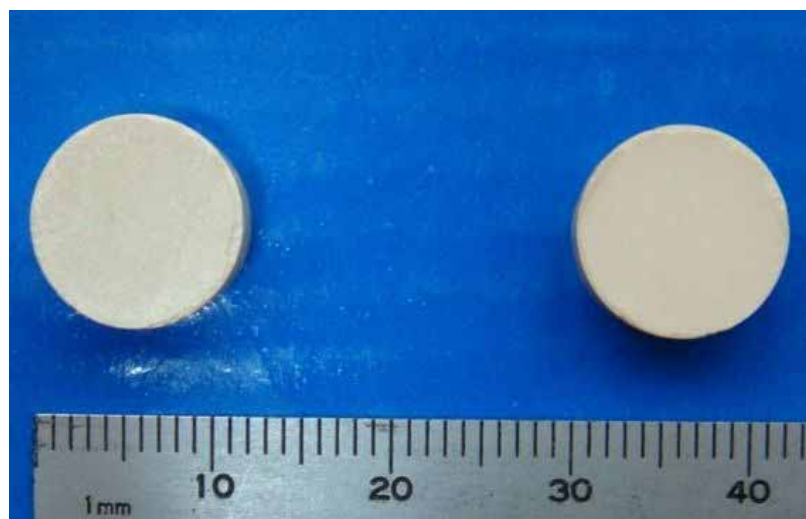


Figura 3. Amostras de RDs sinterizadas em 1400 °C

## **3.2. Caracterização das amostras sinterizadas**

### **3.2.1. Fases presentes**

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X empregando-se uma radiação Cu- K $\alpha$  com tubo emissor de filamento de cobre ( $\lambda = 1,54439$ ) com varredura entre 10° e 90°, com passo de 0,05° e velocidade de 3s / ponto de contagem. Os picos foram Identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDF.

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

### **3.2.2. 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 ocorra a reflexão do feixe de elétrons.

## **3.3. Caracterizações dielétricas em microondas**

O fator de qualidade (Q) e a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) do ressonador são medidos em uma faixa de frequências de 4 - 7 GHz, de acordo com o tipo de oscilação (modo eletromagnético) TE<sub>010</sub>. As amostras são colocadas em uma caixa de teste de cobre com ouro eletrodepositado – como blindagem para reduzir as perdas por irradiação. Para as medições da constante dielétrica, o RD é colocado diretamente entre dois planos metálicos paralelos, enquanto para as do fator de qualidade, o RD é acondicionado entre discos de teflon para diminuir as perdas metálicas. Essa caixa de teste possui um diâmetro de 55 mm, e com ajuste móvel de altura no sentido vertical, conforme mostra a

Figura 3 [10]. As amostras utilizadas possuem dimensões próximas à de uma aspirina e com superfície polida de análise (livre de irregularidades e contaminantes). Os resultados na forma de uma curva de ressonância são obtidos na tela de um analisador de rede, este, por sua vez, está interligado com um gerador de microondas.



Figura 4. Caixa de teste com uma amostra para as medições em microondas das características dielétricas

### 3.3.1. Determinação da constante dielétrica

Utilizando o aplicativo “Mathematica” é determinada a constante dielétrica pelo valor da frequência de ressonância, através de uma equação dependente da constante dielétrica, da frequência de ressonância e das dimensões do ressoador dielétrico [10].

As medições de frequência foram realizadas conforme a montagem experimental mostrada na Figura 4. O ressoador é excitado por meio de uma antena na forma de sonda elétrica com um acoplamento ótimo. Uma outra sonda é usada como um dispositivo receptor para detectar o sinal irradiado pelo ressoador.



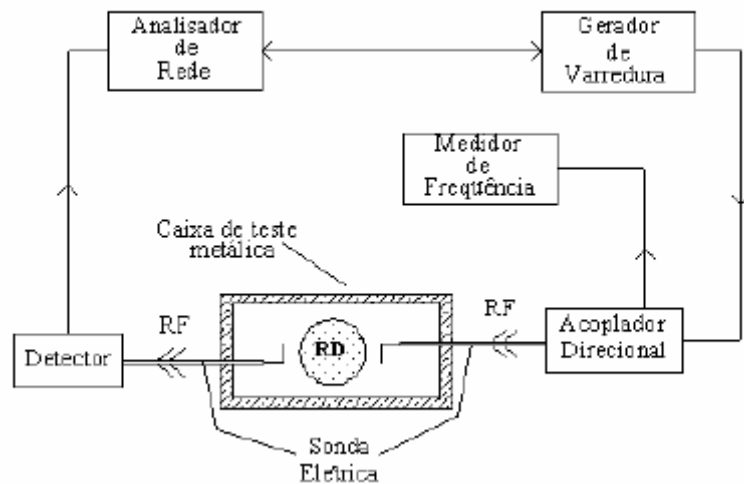


Figura 5. Montagem experimental para medição das características dos RDs em microondas

Os equipamentos utilizados para determinar os parâmetros dielétricos em microondas estão ilustrados na Figura 5.

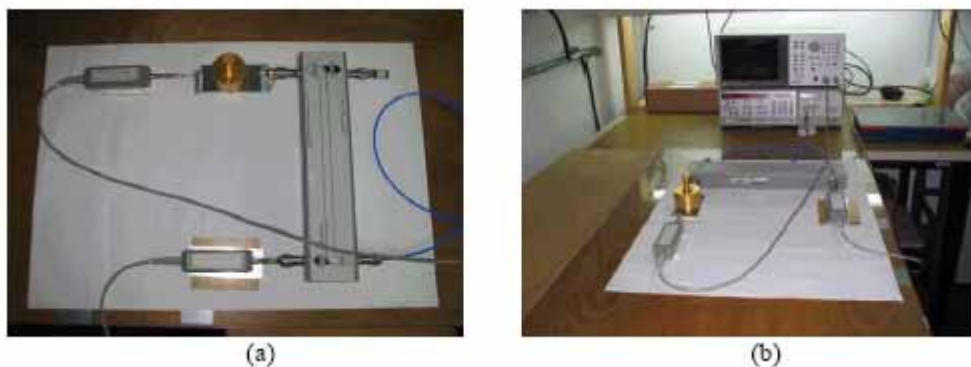


Figura 6. Equipamentos utilizados para determinar os parâmetros dielétricos em microondas: a) acoplador direcional, detector e caixa de teste e b) esquema geral com gerador de varredura e analisador de rede.

### 3.3.2. Determinação do fator de qualidade

O fator  $Q$  é proporcional à razão entre a energia armazenada e a potência dissipada por ciclo. Nos experimentos o fator de qualidade medido é o  $Q$  carregado ( $Q_c$ ), baseado nas medidas de freqüência nos pontos de meia-

potência do espectro do modo detectado, como ilustra a Figura 6.

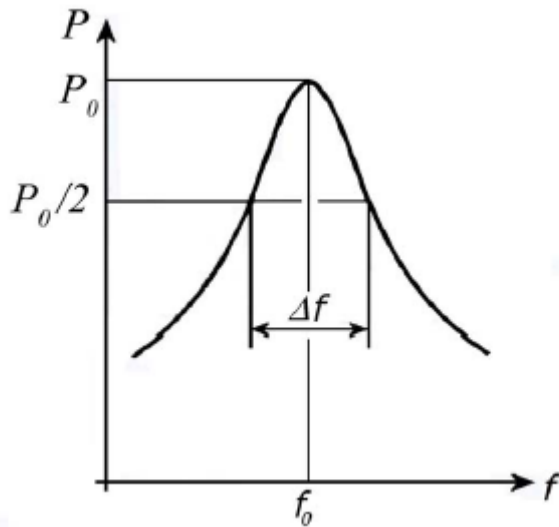


Figura 7. Representação da forma de medição do fator  $Q_c$  com indicação dos pontos de meia-potência do espectro de ressonância.

Experimentalmente o fator  $Q_c$  é determinado por [10]:

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

onde  $f_0$ : frequência de ressonância;  $f_1$  e  $f_2$ : frequências que indicam a largura de faixa ( $\Delta f$ ) nos pontos de meia potência do espectro de ressonância.

O fator  $Q$  não-carregado ( $Q_0$ ) que corresponde ao inverso da tangente de perdas do material dielétrico ( $Q_0 = 1/\text{tg } \delta$ ) está relacionado com o fator  $Q_c$  através da relação  $Q_0 = Q_c (1 + \beta)$ , onde  $\beta$  é o coeficiente de acoplamento entre o ressonador e o circuito externo de microondas. Como se tem operado com baixo acoplamento ( $\beta \approx 0$ ) e assim considera-se  $Q_0 \approx Q_c$ .

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

#### 4.1. Análise por difração de raios-X das amostras

O método de análise por difração de raios-X se caracteriza pela sua grande importância no desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações em ressoadores dielétricos [11-13]. As fases cristalinas observadas por esse método possibilitam uma correlação com os valores de constante dielétrica e fator de qualidade. As fases presentes nas amostras após sinterizadas podem ser observadas nos difratogramas das Figuras 8, 9, 10 e 11.

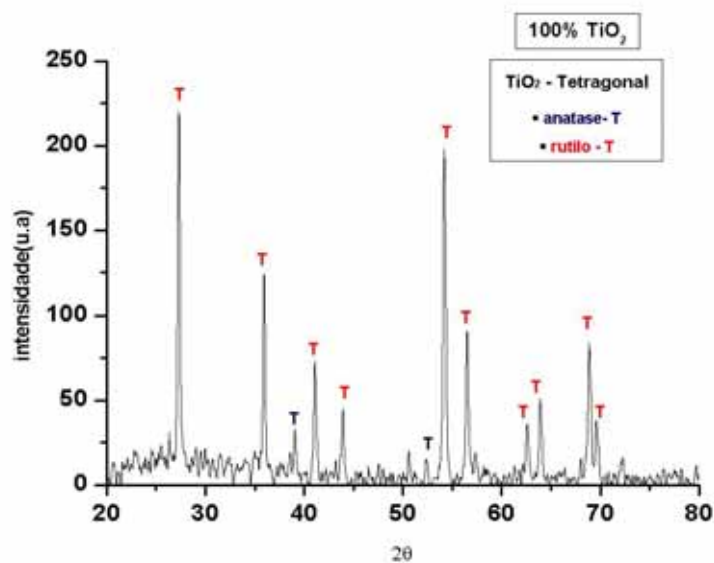


Figura 8. Difratograma de raios X para cerâmica de TiO<sub>2</sub> puro

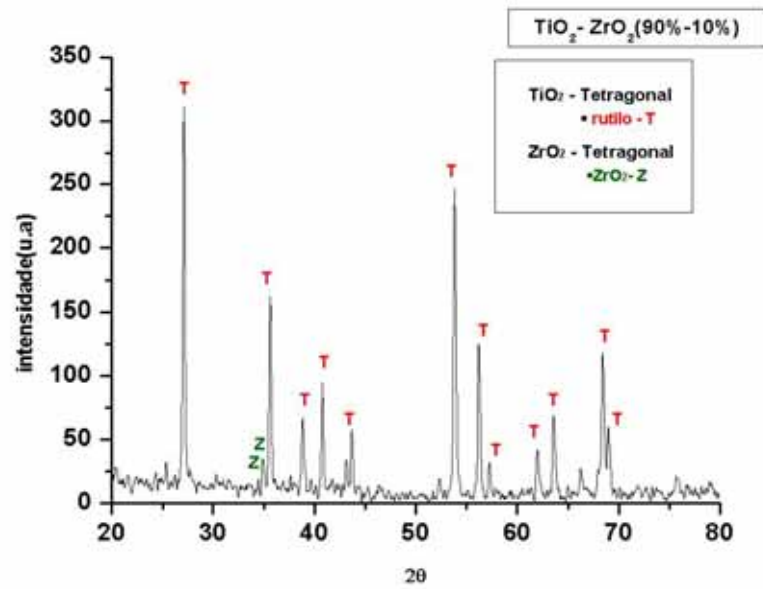


Figura 9. Difratoograma de raios X para cerâmica de TiO<sub>2</sub> + 10% ZrO<sub>2</sub>

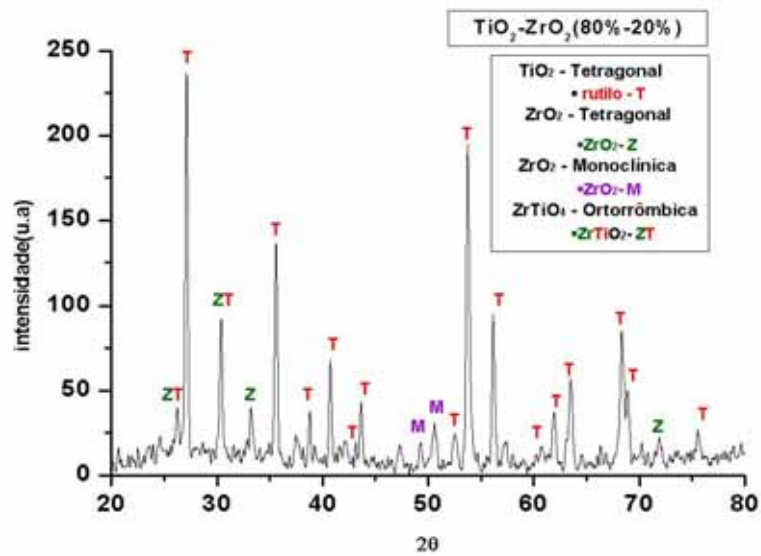


Figura 10. Difratoograma de raios X para cerâmica de TiO<sub>2</sub> + 20%ZrO<sub>2</sub>

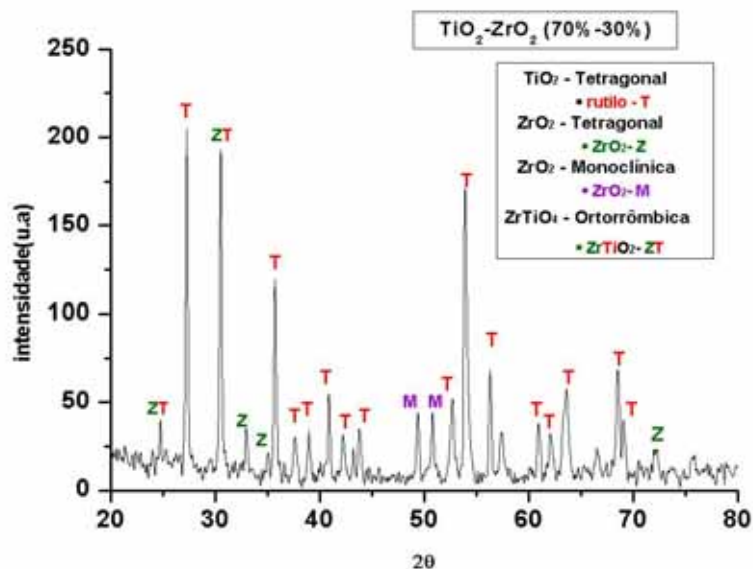


Figura 11. Difratoograma de raios X para cerâmica de  $\text{TiO}_2 + 30\% \text{ZrO}_2$

As Figuras 8, 9, 10 e 11 mostram os difratogramas de raios X obtidos das amostras produzidas com adição em quantidades diferentes de  $\text{ZrO}_2$  no  $\text{TiO}_2$ . Na figura 8, podemos observar somente a fase tetragonal do  $\text{TiO}_2$  (JCPDF 21-1272 e 21-1276). Na figura 9, com a adição de 10% de  $\text{ZrO}_2$  houve o surgimento da fase tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  (JCPDF 17-923), enquanto que com adição de 20% e 30% de  $\text{ZrO}_2$  houve também o surgimento da fase ortorrômbica  $\text{ZrTiO}_4$  (JCPDF 34-415). Com a adição de  $\text{ZrO}_2$ , os picos de  $\text{TiO}_2$  se apresentam com menor intensidade quando comparado aos picos obtidos na Figura 8. Durante a realização da difratometria na amostra de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  foi constatada falha no equipamento.

#### 4.2. Análises por microscopia eletrônica varredura (MEV)

A densidade usualmente acompanha a eliminação da porosidade e crescimento de grãos durante a sinterização a alta temperatura [11-13]. As micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (Figuras 12, 13, 14, 15 e 16), mostraram materiais com boa densificação e diferentes microestruturas. Nessas micrografias obtidas podemos observar o efeito da adição variada de  $\text{ZrO}_2$  na matriz de  $\text{TiO}_2$ , como também, a presença de poros. Esses poros aumentam com a quantidade de  $\text{ZrO}_2$  adicionado, mas suas dimensões apresentam pequenas variações. Essas variações estão

relacionadas à alta temperatura de sinterização, a qual pode ter provocado a volatilização de alguns elementos durante a sinterização. Entretanto, a obtenção de materiais cerâmicos com alta densidade e grãos bem definidos podem estar nos parâmetros de sinterização utilizados.

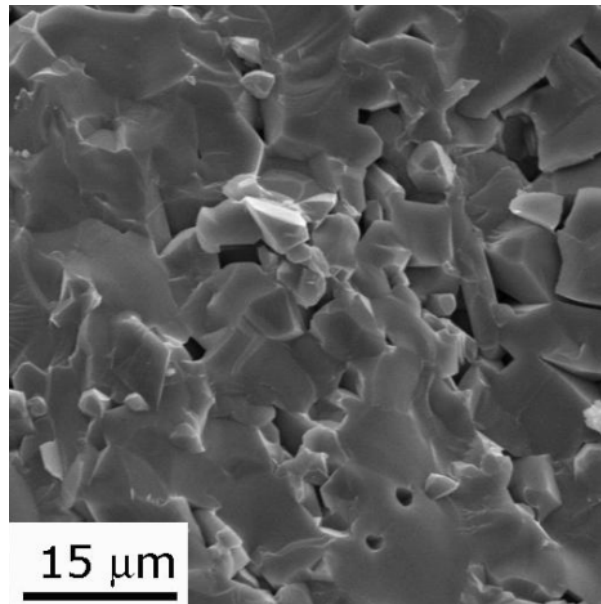


Figura 12. Micrografia da amostra com 100 % de  $\text{TiO}_2$

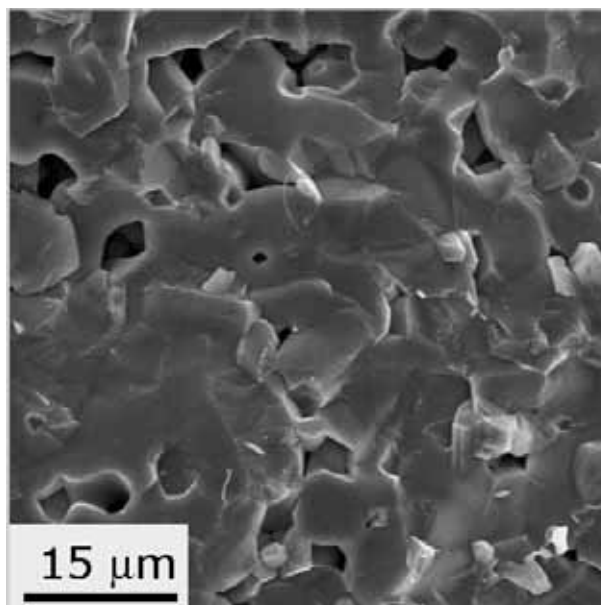


Figura 13. Micrografia da amostra com 10% de  $\text{ZrO}_2$

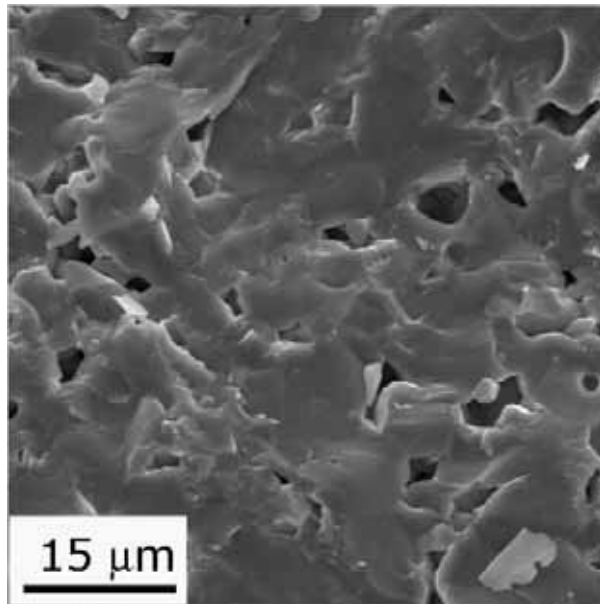


Figura 14. Micrografia da amostra com 20% de  $ZrO_2$

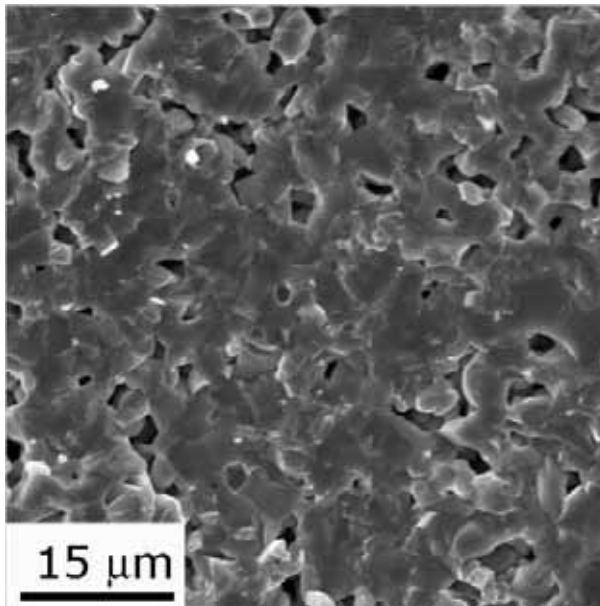


Figura 15. Micrografia da amostra com 30% de  $ZrO_2$

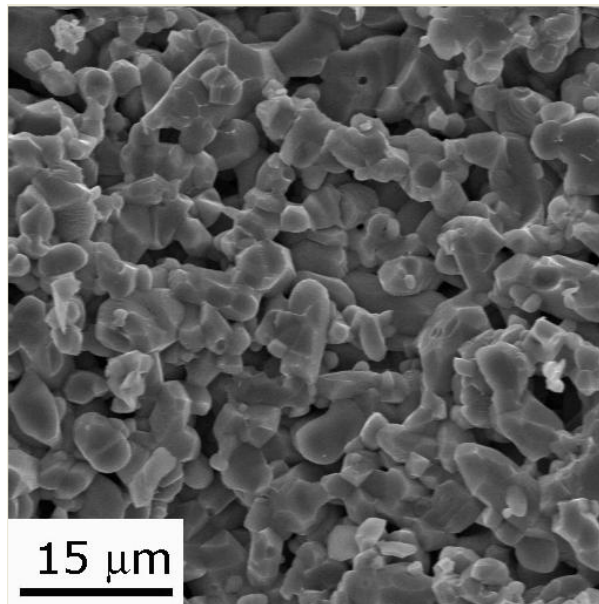


Figura 16. Micrografia da amostra com 20% de  $ZrO_2$  e 20% de  $Ta_2O_5$

### **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, tamanhos de grãos, vacância de oxigênio, entre outros. O desenvolvimento desse projeto tem como objetivo o estudo de cerâmicas à base de  $TiO_2$  para aplicação como ressoadores dielétricos. Na literatura, o  $TiO_2$  puro apresenta alto valor de constante dielétrica e alto fator de qualidade, porém apresenta instabilidade de frequência com a temperatura. Entretanto, estudam-se as propriedades dielétricas do  $TiO_2$  a partir de adições variadas de  $ZrO_2$  a fim de estabilizar a frequência do material. Na Tabela 2 podemos observar a influência da adição de  $ZrO_2$  como dopante do  $TiO_2$ , sinterizado na temperatura de 1400 °C.



Tabela 2. Resultados da análise em microondas das amostras

<b><i>RD</i></b> <b><i>1400°</i></b> <b><i>C/3 h</i></b>	<b><i>H ±</i></b> <b>0,01</b> <b>[mm]</b>	<b><i>a ±</i></b> <b>0,01</b> <b>[mm]</b>	<b><i>f [GHz] → ε±0,3</i></b>	<b><i>Q @100</i></b> <b><i>f [GHz]</i></b>	<b><i>Faixa de</i></b> <b><i>Sintonia</i></b> <b><i>[GHz]</i></b>
<b><i>A</i></b>	<b>4,65</b>	<b>5,74</b>	<b>4,4274 → 88,0</b>	<b>3,08 → 5170</b>	<b>3,400 – 4,020</b> <b>≈ 0,620</b>
<b><i>B</i></b>	<b>4,87</b>	<b>5,75</b>	<b>4,3529 → 85,4</b>	<b>3,11 → 3100</b>	<b>3,480 – 4,060</b> <b>≈ 0,580</b>
<b><i>C</i></b>	<b>4,82</b>	<b>5,70</b>	<b>4,5654 → 79,2</b>	<b>3,25 → 2820</b>	<b>3,642 – 4,266</b> <b>≈ 0,620</b>
<b><i>D</i></b>	<b>4,70</b>	<b>5,75</b>	<b>5,2059 → 62,6</b>	<b>3,63 → 1630</b>	<b>4,088 – 4,830</b> <b>≈ 0,740</b>
<b><i>AX</i></b>	<b>4,47</b>	<b>6,13</b>	<b>5,8247 → 51,3</b>	<b>3,86 → 1000</b>	<b>4,420 – 5,385</b> <b>≈ 0,965</b>

De acordo com a tabela, constata-se que tanto os valores da constante dielétrica como do fator de qualidade variam em função da quantidade de ZrO<sub>2</sub> adicionado. Concretamente, os valores de  $\epsilon$  variam 88-51 e Q de 5170-1000 GHz. Esses resultados estão em função da adição de ZrO<sub>2</sub> que apresenta constantes dielétricas de aproximadamente  $\epsilon_r=12$ , segundo a literatura. Conseqüentemente, os valores de  $\epsilon$  e Q não podem ser atribuídos somente a esses fatores, sendo observado a ação de fatores extrínsecos nos materiais desenvolvidos, como por exemplo, os poros, fases secundárias, heterogeneidade dos grãos. De acordo com as micrografias podemos assegurar a presença de defeitos extrínsecos nos materiais. De acordo com a Tabela 2, podemos constatar que o valores de  $\epsilon$  e Q são promissores para a composição com adição de 10% de ZrO<sub>2</sub>. Nessa amostra é possível uma estabilização do Q, sem grandes perdas dielétricas. Vale salientar que são necessários controles rigorosos dos parâmetros de sinterização para obtenção de tal. Com determinado controle é possível obter microestrutura com tendência homogênea, alta densidade e outras propriedades.

## CONCLUSÃO

As propriedades dielétricas do  $\text{TiO}_2$  com adição de  $\text{ZrO}_2$  na temperatura de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  foram estudados neste trabalho. Os resultados obtidos mostram que tanto os valores de constante dielétrica e o fator de qualidade  $Q$ , são influenciados pela porosidade e pela adição de  $\text{ZrO}_2$  nas amostras. Efetivamente, os valores das constantes dielétricas e dos fatores de qualidade obtidos diminuem em função da quantidade de  $\text{ZrO}_2$  adicionada, que tem como uma das finalidades a estabilização do fator de qualidade, o que reduz os valores obtidos da constante dielétrica, em consequência do  $\text{ZrO}_2$  que apresenta um valor da constante dielétrica em torno de 12. Outros fatores também influenciam nos valores de propriedades dielétricas como, por exemplo, os fenômenos extrínsecos, que são causados por elementos induzidos no processo de fabricação como: poros, fases secundárias, tamanhos de grãos, vacância de oxigênio, entre outros.

## Referências Bibliográficas

- [1] Koldayeva, Y. "Processamento e caracterização de cerâmicas de  $Ba_2Ti_9O_{20}$  sem e com dopagens de  $ZrO_2$  para aplicação como ressoadores dielétricos em microondas", São José dos Campos: INPE, 2004, 115p - (INPE – 13182 - TDI /1028).
- [2] K. Wakino, K. Minai H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc., vol. 67, p. 278-281, 1984.
- [3] A. J. Moulson, J. M. Herbert, "Electroceramics", New York: Chapman & Hall, 1990.
- [4] M. Leoni, M. Viviane, G. Battililana, A. M. Froelho, M. Viticoli, J. Eur. Ceram. Soc., vol. 21, p.1739-1741, 2001.
- [5] Santos, A.P. P; Nono M.C. A; Castro P.J. "Processamento e caracterização de Cerâmicas de  $Ba_2Ti_9O_{20}$  dopadas com  $ZrO_2$  pra aplicação como ressoadores dielétricos" Relatório final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE). São José dos Campos, INPE, 2006.
- [6] D. Kajfez and P. Guillon, "Dielectric Resonators", Zurich: Artech House.
- [7] Ramo, S.; Van Duzer, Th. Whinnery, J.R. "Fields and waves in communication electronics" New York: John Willey.
- [8] Herbert, J. M.; Moulson, A.J. "Electroceramics materials, properties applications". London: Chapman & Hall, 1997.
- [9] Cocco A.; Torriano G.. "Relations between the solid phases in the system  $ZrO_2$ - $TiO_2$ ". Annali di Chimica, vol. 55, no. 3, p.153-163, 1965.
- [10] Castro, P.J.; Nono, M.C.A. "Microwave Properties of Barium Nanotitanate Dielectric Resonators". Journal of Microwaves and Optoelectronics, v. 1, n. 4, p. 12-19, Sep. 1999.
- [11] Barquete, A.L.C.; Castro, P.J.; Nono, M.C.A.; Souza, J.V.C. "Propriedades físicas e dielétricas das cerâmicas de Titânia-Zircônia". [CD ROM]. In: 16º Seminário Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo (SIICUSP-2008), São Paulo, USP, 05-07 de novembro, 2008. *Resumos*. São Paulo: USP, 2008, p. 1565.

[12] Castro, P.J.; Nono, M.C.A.; Souza, J.V.C.; Barquete, A.L.C. “Estudo das propriedades dielétricas das cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  com adição de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ”. [CD ROM]. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat - 2008), Porto de Galinhas, PE, 24-28 de novembro, 2008. *Anais*. São Paulo: ABC/ABM/ABPol, 2008, p. 1462-1469.

[13] Barquete, A.L.C.; Castro, P.J.; Nono, M.C.A.; Souza, J.V.C. “Estudo de Cerâmicas do Sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  para Aplicação como Ressonadores Dielétricos em Microondas”. Relatório de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE). *Publ. INPE-15338-PRE/10124*, São José dos Campos, INPE, julho de 2008, 26 p.