



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-11824-RPQ/795

**RESSOADORES DIELÉTRICOS DE NANOTITANATO DE BÁRIO
DOPADOS COM ESTRÔNCIO PARA APLICAÇÃO
EM MICROONDAS**

Tatiana Regina da Fonseca
Pedro José de Castro
Solange Tamara da Fonseca
Maria do Carmo de Andrade Nono

RESUMO

No presente trabalho pretende-se estudar ressoadores dielétricos (RDs) confeccionados de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) a partir de matérias-primas brasileiras, como também o efeito de pequenas adições de estrôncio (Sr), de Sr-Nb (nióbio) e teores elevados de Sr, verificando assim as características e propriedades obtidas em microondas a partir destas adições. Para um bom desempenho, estes RDs devem possuir um alto valor da constante dielétrica ($\epsilon > 28$), elevado fator de qualidade devido às perdas dielétricas ($Q > 3000$) e baixo coeficiente da frequência de ressonância com a temperatura ($\tau_f \sim 0$). No entanto, além da composição adequada das fases cristalinas estas cerâmicas precisam apresentar uma alta densidade relativa, pois a quantidade de poros presentes afeta os parâmetros dielétricos de interesse em microondas. As matérias-primas utilizadas para a preparação do $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ com adição de Sr e Nb são BaCO_3 , TiO_2 , SrCO_3 e Nb_2O_5 . Foram confeccionadas cerâmicas com $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ puro e outras com adição de: 0,2%; 0,4%; 0,6%; 0,8% e 1,0% molar de Sr; 0,2%; 0,6% e 1,0% molar de Sr-Nb; e 5%; 7% e 10% molar de Sr. A mistura do pó foi realizada em um agitador magnético, em seguida o pó foi compactado por prensagem uniaxial (40 MPa) e prensagem isostática (300 MPa) produzindo corpos de teste cilíndricos com relação pré-selecionada H/D $\sim 0,4$ (onde H é altura e D o diâmetro). As amostras foram sintetizadas/sinterizadas em 1300°C durante 3 horas. Os resultados das análises de difração de raios X das cerâmicas mostraram a presença da fase $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ majoritária nas cerâmicas pura e dopadas com: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8% de Sr e 0,2% de Sr-Nb. Nas cerâmicas dopadas com 1,0% de Sr e 0,6 e 1,0% Sr-Nb, identificou-se a fase BaTi_4O_9 que prejudicou as suas características em microondas, conforme ditadas pelas medições. As cerâmicas dopadas com teores elevados de Sr investigadas neste trabalho apresentaram as fases BaTi_4O_9 e SrTiO_3 , que influenciaram negativamente nas propriedades em microondas. A microestrutura das cerâmicas apresentou um aumento do tamanho de grãos nas cerâmicas dopadas com Sr e Sr-Nb e uma grande porosidade nas cerâmicas com dopagens elevadas em Sr. Os resultados obtidos para ϵ e f nas cerâmicas em geral apresentaram valores relativamente próximos daqueles obtidos para cerâmicas puras, porém, o fator de qualidade aumentou para aquelas dopadas com adições pequenas de Sr e Sr-Nb, sem a presença de outras fases (BaTi_4O_9 e SrTiO_3). As cerâmicas dopadas com 0,2% e 0,0% de SrO_2 apresentaram os mais baixos coeficientes de variação da frequência de ressonância com a temperatura, de forma que tais ressoadores podem ser aplicados em circuitos de microondas.

DIELECTRIC RESONATORS OF BARIUM NANOTITANATE DOPED WITH STRONTIUM FOR MICROWAVE APPLICATION

ABSTRACT

This paper presents a systematic study about the influence of amount of strontium oxide (SrO_2) and the mixture strontium-niobium (Sr-Nb) on dielectric resonators manufactured with barium nanotitanate ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) for telecommunication satellites application. For a good performance, these dielectric resonators must have a high selectivity and stability of frequency, high dielectric constant (ϵ), high quality factor (Q) due to the dielectric losses and low temperature coefficient of resonance frequency (τ_f). The ceramics were prepared using suitable powder mixtures, without and with SrO_2 addition (from 0.2 to 10.0 mol % SrO_2) and sintered at 1300 °C for 3 hours. The ceramics characterization was carried out using X-ray diffraction technique for the study of the $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ chemical compound formation, and scanning electron microscopy – SEM for microstructure densification degree and grain size analyses. The dielectric parameters in microwaves were measured using a suitable microwave system. X-ray diffraction analyses identified the presence of BaTi_4O_9 and SrTiO_3 phases, and the microstructure from this ceramics introduced a high presence of pores with the amount of SrO_2 , and these pores affect dielectric parameters. This study strengthens the need to obtain a high densification degree of in the ceramics and the majority presence of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ phase. The Q, ϵ and τ_f are directly proportional to SrO_2 amount added to the ceramics. The doped ceramic with 0.2 mol % SrO_2 presented the lowest temperature coefficient of resonant frequency.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	4
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE SÍMBOLOS	7
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	8
1 Introdução	9
1.1 Objetivo.....	9
2 Fundamentação Teórica	10
2.1 Ressonador Dielétrico.....	10
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Composição Molar.....	13
3.2 Método de Mistura dos Pós.....	17
3.3 Método de Secagem.....	18
3.4 Método de Granulação.....	18
3.5 Método de Prensagem.....	18
3.6 Método de Sinterização.....	19
3.7 Método de Difração de Raios X (DRX).....	20
3.8 Método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
3.9 Método das Medidas em Microondas.....	21
3.10 Determinação da Faixa de Frequência de Ressonância por Sintonia Mecânica.....	24
4 Resultados e Discussões	25
4.1 Análise por Difração de Raios X.....	25
4.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
4.3 Medição de Parâmetros Dielétricos em Microondas.....	32
5 Conclusões	35
6 Bibliografia	36
7 Agradecimento	36
8 Próximas etapas	36

LISTA DE FIGURAS

1 - Distribuições das linhas de campo elétrico e magnético do modo eletromagnético TE_{018}	11
2 - Região de estabilidade para $Ba_2Ti_9O_{20}$ está entre 1100 e 1400 °C, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO- TiO_2	13
3 - Curva que mostra o comportamento da constante dielétrica, fator de qualidade e variação da frequência de ressonância em função da densidade da cerâmica de $Ba_2Ti_9O_{20}$ [2].....	15
4 - Fluxograma geral de obtenção das misturas mecânicas dos pós de $BaCO_3$, TiO_2 e $SrCO_3$ em suspensão em álcool etílico, processamento das cerâmicas e caracterizações.....	16
5 - Fluxograma geral de obtenção das misturas mecânicas dos pós de $BaCO_3$, TiO_2 , $SrCO_3$ e Nb_2O_5 em suspensão em álcool etílico, processamento das cerâmicas e caracterizações.....	17
6 – Mostruário das amostras confeccionadas neste trabalho.....	20
7 - Representação do RD entre placas metálicas paralelas [2].....	21
8 - Representação da caixa de teste blindada para determinar a frequência de ressonância.....	21
9 - Montagem experimental para medida dos parâmetros de microondas em RDs..	22
10 - Equipamentos utilizados para determinar os parâmetros dielétricos: a) acoplador direcional, detector e caixa metálica e b) esquema geral com gerador de varredura e analisador da rede.....	22
11 - Vista da caixa de teste blindada para determinar o fator de qualidade.....	23
12 - Representação esquemática da caixa metálica de testes para determinar a faixa de frequência por sintonia mecânica.....	25
13 - Difrátogramas de raios X para as cerâmicas: a) sem adição de Sr; b) 0,2% Sr; c) 0,4% Sr; d) 0,6% Sr; e) 0,8% Sr e f) 1,0% Sr.....	26
14 - Difrátogramas de raios X para as cerâmicas: a) sem adição de Sr; b) 0,2% Sr-Nb; c) 0,6% Sr-Nb e d) 1,0% Sr-Nb.....	27

15 - Difratogramas de raios X para as cerâmicas: a) sem adição de Sr; b) 5% Sr; c) 7% Sr e d) 10% Sr.....	28
16 - Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ : a) sem adição Sr; b) 0,2 %Sr; c) 0,4 %Sr; d) 0,6 %Sr; e) 0,8 %Sr e f) 1,0% Sr.....	29
17 - Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ : a) sem adição Sr-Nb; b) 0,2% (Sr-Nb); c) 0,6% (Sr-Nb) e d) 1,0% (Sr-Nb)	30
18 - Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ : a) sem adição Sr; b) 5% Sr; c) 7% Sr e d) 10% Sr....	31
19 - Medida da variação da frequência de ressonância com a temperatura no intervalo de -20 a + 50 °C para os RDs – puro e com 0,2% Sr, referidos na tabela 1.....	33
20 - Curva de sintonia do ressoador de Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ dopados com 0,2% de Sr.....	34

LISTA DE TABELAS

1 - Valores medidos dos parâmetros dos RDs com dopagens de Sr.....	32
2 - Parâmetros dielétricos para os RDs dopadas com Sr e Nb.....	33
3 - Os valores da faixa útil de frequência de ressonância dos RDs por sintonia mecânica.....	34

LISTA DE SÍMBOLOS

MPa	-	Megapascal
° C	-	Graus Celsius
Q_c	-	Fator de qualidade carregado
Q_o	-	Fator de qualidade não-carregado
τ_f	-	Coefficiente de variação de frequência de ressonância com a temperatura
$TE_{01\delta}$	-	Modo ressonante usado em ressoadores dielétricos
$Ba_2Ti_9O_{20}$	-	Fase nanotitanato de bário
$BaCO_3$	-	Carbonato de bário
TiO_2	-	Titânia ou óxido de titânio
$SrCO_3$	-	Carbonato de estrôncio
Nb_2O_5	-	Óxido de nióbio
f	-	Frequência de ressonância
ϵ_r	-	Constante dielétrica ou permissividade relativa
$tg \delta$	-	Tangente de perdas
β	-	Coefficiente de acoplamento
h	-	Hora
\sim	-	Aproximadamente
P_o	-	Prensagem em que os aglomerados são destruídos
P_{uniax}	-	Prensagem uniaxial
P_{isost}	-	Prensagem isostática
% mol	-	Porcentagem molar

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

RD	-	Ressorador dielétrico
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	-	Difração de raios X
AMR	-	Divisão de Materiais
CTA	-	Centro Técnico Aeroespacial
CTE	-	Centro de Tecnologias Especiais
IAE	-	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	-	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	-	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LAP	-	Laboratório Associado do Plasma
ppm	-	Partes por milhão

1 Introdução

Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de cerâmicas especiais para aplicação em ressoadores dielétricos (RDs) em circuitos de microondas. Tais dispositivos poderão ser usados como oscilador local de um Satélite de Telecomunicações que operará na banda C ou J, em cuja construção o INPE participará, ou mesmo, em quaisquer outros tipos de satélite, em dependência da frequência de operação ou exigências tecnológicas.

O presente trabalho tenciona estudar RDs, em particular os confeccionados de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) a partir de matérias-primas e tecnologias nacionais, como também a influência do teor de estrôncio (Sr) e nióbio (Nb) em suas propriedades em microondas. Sabe-se que dopagens de nióbio, cálcio ou tântalo na cerâmica $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ melhoram suas características dielétricas em microondas. Estes ressoadores dielétricos para um bom desempenho devem possuir alto valor da constante dielétrica ($\epsilon_r > 28$), elevado fator de qualidade (que é inversamente proporcional a tangente de perdas) ($Q_d \geq 3.000$) e baixo coeficiente de frequência de ressonância com a temperatura ($\tau_f \approx 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$).

Cerâmicas compostas de certos óxidos com estrutura cristalina semelhante a perovskita hexagonal (cristais ferroelétricos) apresentam propriedades dielétricas interessantes em microondas. As cerâmicas à base de titanatos de bário (BaTi_4O_9 , $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ e $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$), além da composição adequada de fases cristalinas devem apresentar um alto grau de densificação, pois a quantidade de poros afeta os parâmetros dielétricos de interesse de microondas [1-4].

No presente trabalho foram estudados RDs confeccionados de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$), a partir de matérias-primas brasileiras, como também o efeito de dopagens de estrôncio (Sr) e do efeito conjunto do estrôncio-nióbio (Sr-Nb), verificando assim os desempenhos e propriedades obtidos em microondas em dependência dessas dopagens. As cerâmicas foram confeccionadas e caracterizadas quanto à microestrutura e formação de fases no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) e a caracterização em microondas foi efetuada no Laboratório Associado de Plasma (LAP), ambos do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do INPE. A prensagem isostática e a sinterização das amostras cerâmicas foram realizadas na Divisão de Materiais (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA).

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver ressoadores dielétricos altamente seletivos e estáveis em frequência para aplicação em osciladores de microondas com o propósito de alcançar os seguintes parâmetros:

- Constante dielétrica relativa ($\epsilon_r > 28$).
- Fator de qualidade devido às perdas dielétricas ($Q_d \geq 3.000$).
- Coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ($\tau_f \approx 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)

2 Fundamentação Teórica

2.1 Ressorador Dielétrico

Os ressoadores dielétricos possuem características semelhantes às das cavidades metálicas ressonantes. Além de possuir alto fator de qualidade, alta constante dielétrica e baixo coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura, os ressoadores dielétricos possuem pequenas dimensões e facilidade de montagem mecânica em circuitos integrados de microondas. Reduzir o custo de circuitos de microondas está diretamente ligado à redução de suas dimensões. Neste sentido, linhas de transmissão miniaturizadas (microlinhas de transmissão) do tipo “microstrip” e “stripline” têm cumprido esses requisitos e os tradicionais guias de ondas e as linhas coaxiais rígidas têm sido eliminados na grande maioria de sistemas de microondas. Somente em algumas aplicações muito específicas, tais como transmissão de alta potência ou filtros de baixa – perda, é que guias de onda ainda são preferidos.

Um dos mais usados recentes avanços em miniaturização de circuitos de microondas foi o aparecimento do ressoador dielétrico de baixa perda dielétrica e estável em frequência. Quando aplicados em um oscilador, o ressoador dielétrico apresenta alta estabilidade em frequência inclusive com a temperatura, baixo ruído, tamanho e peso reduzidos que são qualidades compatíveis para comunicação via satélite. O tamanho de um ressoador dielétrico é consideravelmente menor do que o de uma cavidade metálica ressonante que opera à mesma frequência, porquanto a constante dielétrica relativa do material de que é feito os RDs tem um valor substancialmente maior. A partir dos anos 70, materiais que têm uma constante dielétrica entre 30 a 40, com boa estabilidade de temperatura e baixas perdas dielétricas ficaram disponíveis na indústria e na pesquisa. Um ressoador dielétrico geralmente é cilíndrico, mas podemos também encontrá-lo na forma tubular, esférica e de paralelepípedo [5].

Um modo ressonante geralmente usado em ressoadores dielétricos cilíndricos é denotado o modo $TE_{01\delta}$ (ou sua variante TE_{011}) que é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicação em telecomunicações. As distribuições das linhas de campo elétrico e de campo magnético para o modo $TE_{01\delta}$ são mostradas na Figura 1. O campo elétrico descreve círculos concêntricos no interior do RD e o campo magnético ultrapassa os seus limites.

Os ressoadores são componentes importantes em circuitos de microondas. Eles filtram, selecionam e sintonizam frequências em osciladores, amplificadores e filtros de microondas. Os campos eletromagnéticos no interior de um ressoador armazenam energia de frequência ressonante, onde energias elétricas e magnéticas oscilam igualmente. A impedância de contribuição à ressonância é puramente real desde que a reatância seja proporcional à diferença entre as energias elétrica e magnética armazenadas [3].

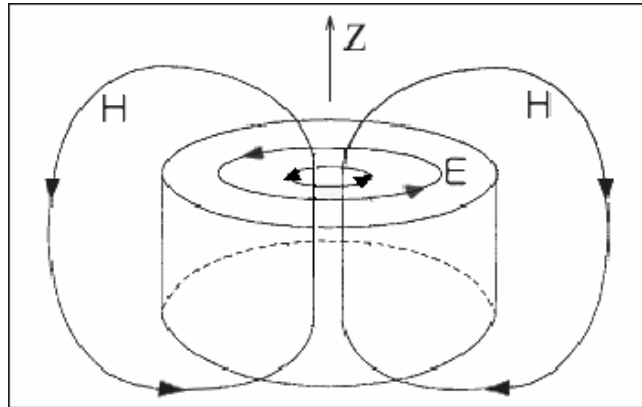


FIGURA 1 - Distribuições das linhas dos campos elétrico e magnético do modo eletromagnético TE_{018} .

Nos testes experimentais em frequências de microondas o ressonador é excitado por meio de uma sonda elétrica ou magnética com um ótimo acoplamento e uma outra sonda é usada como um dispositivo receptor para detectar o sinal irradiado pelo ressonador. A constante dielétrica ou a permissividade relativa do meio é a capacidade de um material armazenar potencial elétrico sob a influência de um campo elétrico. A força de atração ou repulsão é inversamente proporcional a essa constante. Com o valor da medição da frequência de ressonância determina-se a constante dielétrica e vice-versa. Esse cálculo pode ser feito pelo aplicativo “Mathematica”. A precisão da constante dielétrica depende da precisão das medidas da frequência de ressonância e das dimensões do diâmetro D e da altura H .

O fator de qualidade é definido como a relação entre a energia armazenada e a energia dissipada por ciclo. Nos experimentos o fator de qualidade medido é o Q carregado (Q_c), baseado nas medidas das frequências nos pontos de meia-potência do espectro do modo detectado. Nas condições de baixo acoplamento pode-se considerar o Q carregado (Q_c) igual ao Q não-carregado (Q_0). A tangente de perdas é inversamente proporcional ao fator de qualidade não-carregado, que por sua vez é o Q devido às perdas dielétricas.

A variação da frequência de ressonância com a temperatura é comumente representada pelo coeficiente de temperatura (τ_f). O coeficiente de temperatura indica a variação de frequência em partes por milhão para cada grau de variação da temperatura [3].

3 Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho para a preparação do Ba₂Ti₉O₂₀ com adição de estrôncio são: BaCO₃, TiO₂, SrCO₃ e Nb₂O₅ fornecidas pela Empresa Certronic S. A, Diadema, SP.

Os equipamentos utilizados para o processamento e caracterização das cerâmicas, com a devida alocação, são:

- Agitador magnético, marca Fisatom, modelo 752 A (LAS/CTE/INPE);
- Evaporador rotativo, marca Tecnal, modelo TE-210 (LAS/CTE/INPE);
- Peneira granulométrica, marca Bertel, modelo ABNT 100 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa uniaxial de laboratório, marca Tecnal, modelo TE - 098 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa isostática, marca WIKA, modelo 83.21 (AMR/IAE/CTA);
- Forno tipo câmara, marca Edgcon NaberTherm, modelo 5P – 1700 C (AMR/IAE/CTA);
- Difratorômetro de raios X, marca Philips, modelo PW3710, com anodo de cobre e radiação K (LAS/CTE/INPE);
- Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-5310 (LAS/CTE/INPE);
- Módulo de RF, marca HP, modelo 83596-B (LAP/CTE/INPE);
- Analisador de circuito, marca HP, modelo 8757-D (LAP/CTE/INPE);
- Medidor de frequência, marca HP, modelo 5352-B (LAP/CTE/INPE);
- Acoplador bidirecional, marca HP, modelo 772-D e Detector coaxial, marca HP, modelo 85025-D (LAP/CTE/INPE).

3.1 Composição Molar

O diagrama de fases do sistema BaO-TiO₂ da Figura 2 ilustra a definição da composição molar a ser utilizada para obter a fase Ba₂Ti₉O₂₀. Na equação abaixo representa uma reação termoquímica

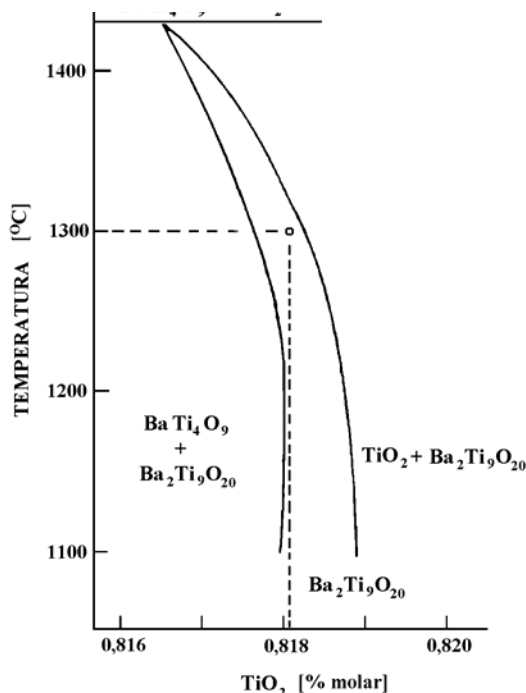
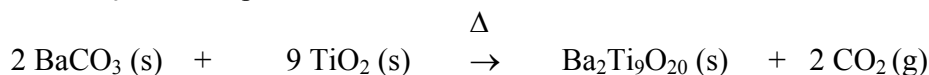


FIGURA 2 – Região de estabilidade para Ba₂Ti₉O₂₀ está entre 1100 e 1400 °C, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO₂.

De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO₂ (Figura 2), a região de estabilidade da fase Ba₂Ti₉O₂₀ ocorre numa estreita faixa de composição, o que torna difícil o processamento deste material. Para temperaturas menores do que 1300°C e 81,8% molar de TiO₂ e 18,8% molar de BaO é impossível obter-se somente a fase Ba₂Ti₉O₂₀. Para teores maiores do que 81,8% molar de TiO₂, a temperatura de tratamento térmico é menor que 1300°C, o que acarreta cuidados para não obter as fases Ba₂Ti₉O₂₀ + TiO₂, o que seria indesejável para a pesquisa em questão.

Para a preparação de Ba₂Ti₉O₂₀ foi utilizada a composição molar de 18,2% de BaO + 81,8% de TiO₂ sem e com adição de vários teores estrôncio (0,2% a 1,0% e 5% ,7% e 10% em mol).

Para a preparação de Ba₂Ti₉O₂₀ + SrO, foram utilizadas as seguintes composições molares:

- 18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 0,2% SrO
- 18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 0,4% SrO
- 18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 0,6% SrO

18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 0,8% SrO
 18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 1,0% SrO
 18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 5,0% SrO
 18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 7,0% SrO
 18,2% BaO + 81,8% TiO₂ + 10,0% SrO

Para os cálculos de massa do BaCO₃ é necessário considerar o gás carbônico que será dissociado durante a sinterização, ou seja, a massa molar de 18,2% de BaO deverá ser elevada na cerâmica à verde, porque após a sinterização deverá ter somente 18,2% de BaO.

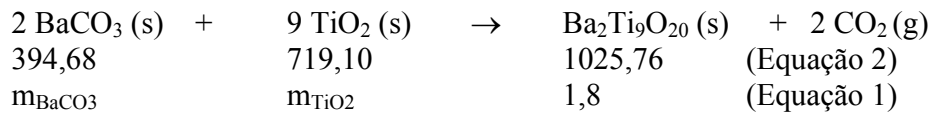
O cálculo necessário para a fabricação da cerâmica será apresentado abaixo.

- Para produzir cerâmicas sinterizadas com dimensões apropriadas para a escala de frequência de ressonância desejada (em torno de 7 GHz), é necessário produzir corpos cilíndricos com uma relação pré-estabelecida de H/D (onde H é altura e D o diâmetro), para o trabalho proposto. Uma relação de H/D da ordem de 0,4 proporciona uma faixa ampla de sintonia da frequência de ressonância, sem modos eletromagnéticos espúrios.

- Para obter a relação H/D é necessário fabricar corpos de provas com massa constante e assim determinar a retração linear após a sinterização, com isso é possível determinar a massa ideal a ser utilizada para obter a relação H/D desejada.

No trabalho proposto a massa a ser utilizada, para uma relação H/D = (0,40 ± 0,02) mm, é de 1,8g de Ba₂Ti₉O₂₀ (Equação 1) e o dopante (Sr), que será adicionado na massa não irá influenciar na relação H/D já determinada.

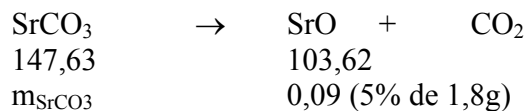
Para determinar a massa de BaCO₃ e TiO₂ é necessário calcular os valores da massa atômica para os compostos formados na reação termodinâmica (Equação 2) e em seguida realizar uma simples regra de três, determinando assim as massas de BaCO₃ e TiO₂ que serão utilizadas nas diversas porcentagens de estrôncio.



$$m_{\text{BaCO}_3} = 1,8 * 394,68 / 1025,76 \\
 \mathbf{m_{\text{BaCO}_3} = 0,692g}$$

$$m_{\text{TiO}_2} = 1,8 * 719,10 / 1025,76 \\
 \mathbf{m_{\text{TiO}_2} = 1,262g}$$

Para determinar a massa de SrO utiliza-se do mesmo cálculo mencionado acima, porém com a reação termodinâmica mostrada a seguir:



$$m_{\text{SrCO}_3} = 0,09 * 147,63 / 103,62 \\
 \mathbf{m_{\text{SrCO}_3} = 0,128g}$$

A Figura 3 mostra que além da composição adequada de fases cristalinas estas cerâmicas precisam apresentar uma alta densidade relativa, ou seja, um alto grau de densificação, pois a quantidade de poros presentes afeta os parâmetros dielétricos de interesse em microondas.

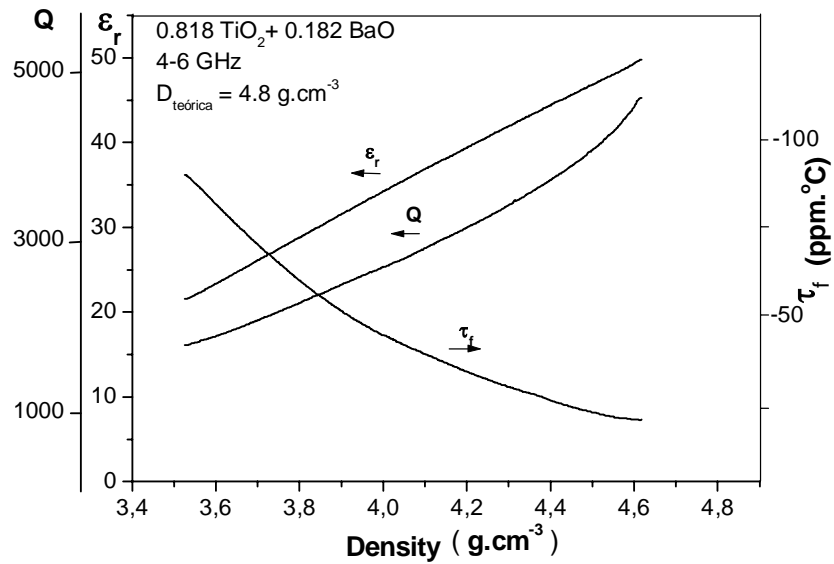


FIGURA 3 - Curva que mostra o comportamento da constante dielétrica, fator de qualidade e variação da frequência de ressonância em função da densidade da cerâmica de Ba₂Ti₉O₂₀ [2].

Para melhor ilustrar, os procedimentos gerais do processamento e caracterizações utilizados neste trabalho estão mostrados na Figura 4, para misturas de BaCO₃, TiO₂ e SrCO₃.

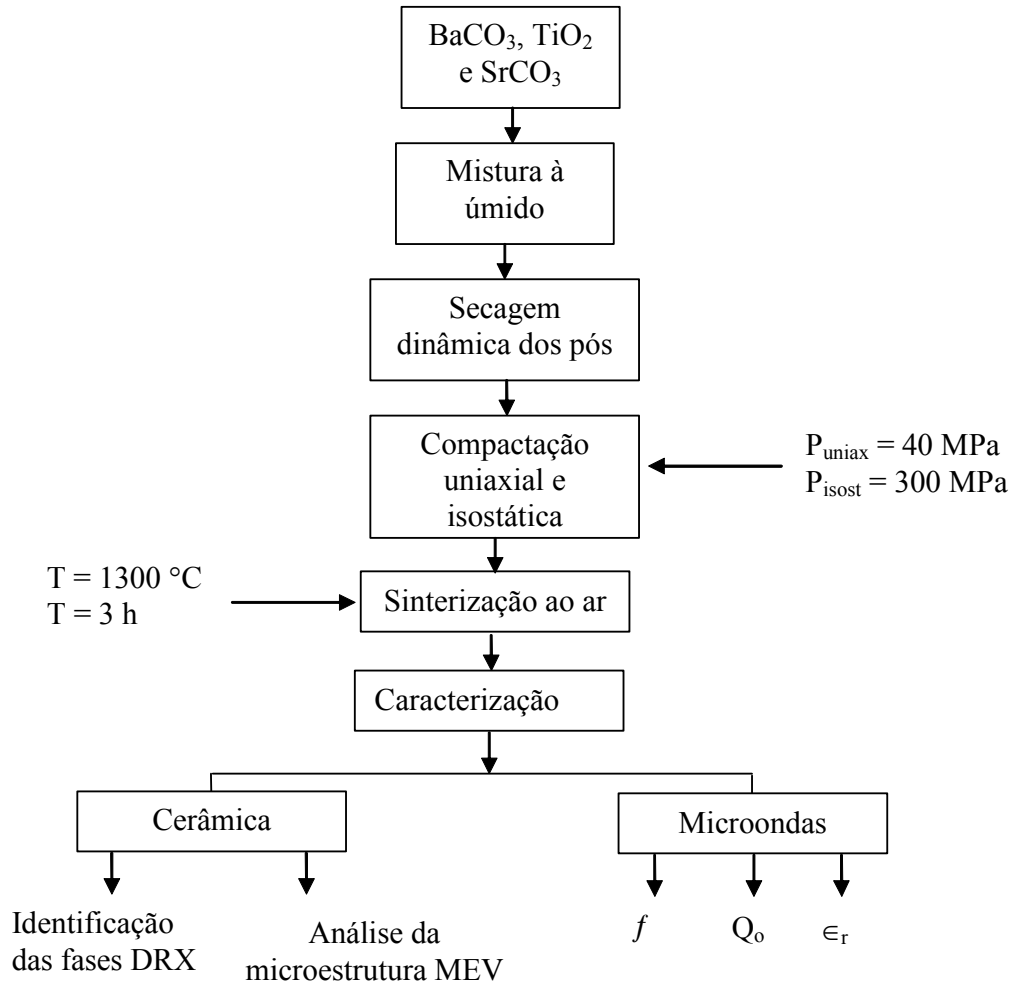


FIGURA 4 – Fluxograma geral de obtenção das misturas mecânicas dos pós de BaCO₃, TiO₂ e SrCO₃ em suspensão em álcool etílico, processamento das cerâmicas e caracterizações.

A Figura 5 mostra o processamento e a caracterização a partir de BaCO_3 , TiO_2 , SrCO_3 e Nb_2O_5 .

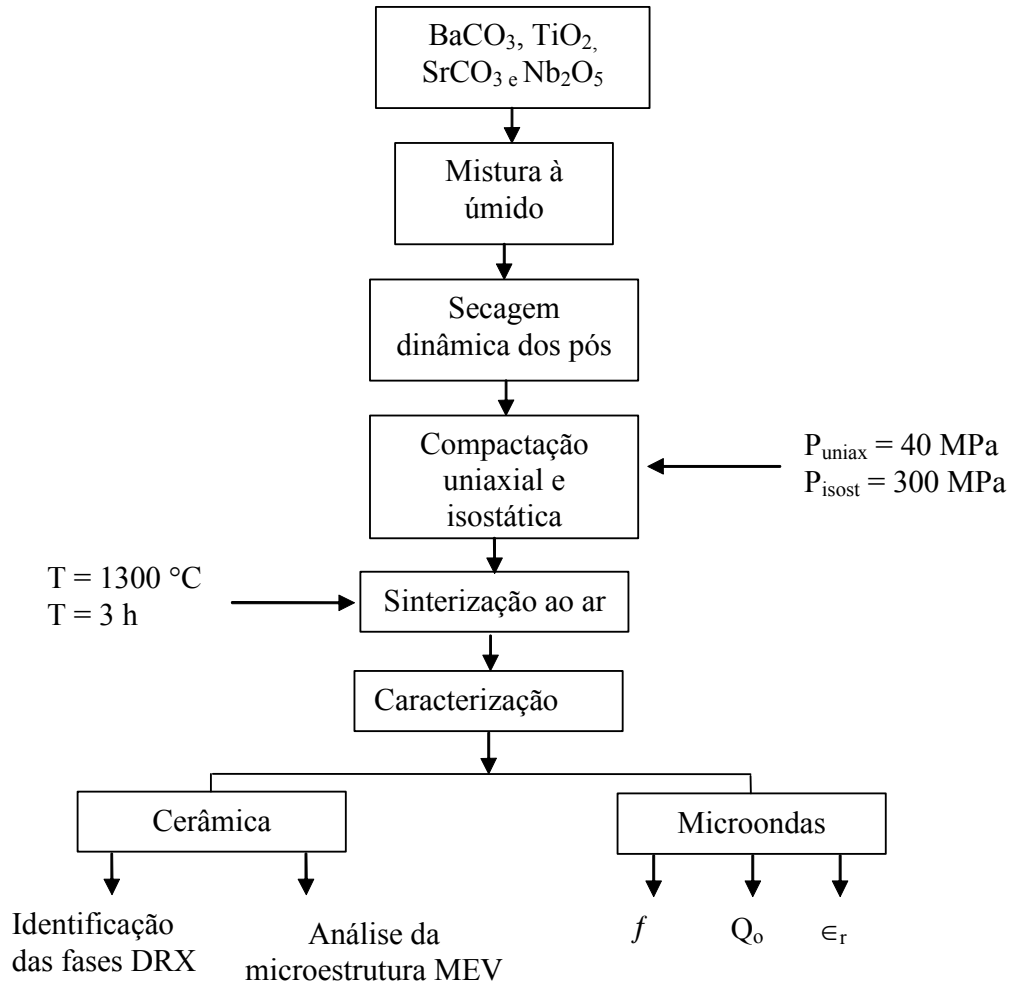


FIGURA 5 – Fluxograma geral de obtenção das misturas mecânicas dos pós de BaCO_3 , TiO_2 , SrCO_3 e Nb_2O_5 em suspensão em álcool etílico, processamento das cerâmicas e caracterizações.

3.2 Método de Mistura dos Pós

A mistura de pós foi realizada em um agitador magnético. A agitação magnética é promovida através de um campo magnético formado por um ímã acoplado a um pequeno motor e um bastão magnético imerso na solução (solução de pó de BaCO_3 e TiO_2 e álcool).

Esta mistura é requerida para a completa homogeneização dos pós; além do agitador proporcionar uma boa homogeneidade, ele não contamina a solução com impurezas que poderiam alterar a formação da fase do $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$.

3.3 Método de Secagem

Devido à agitação magnética em meio alcoólico todo o pó deverá passar por um processo de secagem. Esta etapa é considerada crítica no processo, pois as partículas tendem a se polimerizar e formar aglomerados duros e densos, devido às forças de capilaridade dos poros formados entre as partículas primárias do material, favorecendo o aumento da porosidade que não é desejável neste trabalho.

Para a secagem utilizou-se de um evaporador rotativo em vácuo, que realiza uma secagem no modo dinâmico e controlado. A suspensão com álcool etílico, que contém o pó, foi colocada em um balão específico para este equipamento, o qual contém uma aleta interna que auxilia a total homogeneização e posterior quebra dos aglomerados formados. A suspensão é submetida a um movimento constante que evapora em temperaturas mais baixas devido o vácuo realizado dentro do balão, possibilitando assim, uma evaporação lenta do solvente que irá arrastar a água remanescente e minimizar a formação de aglomerados densos.

A temperatura utilizada na secagem foi de 70 °C (temperatura de ebulição do álcool etílico) com uma velocidade de rotação de 20 rpm.

3.4 Método de Granulação

Após a etapa de secagem, o sólido foi passado em uma peneira ABNT 100, para desagregar aglomerados provenientes da secagem e tornar o aglomerado num formato próximo do esférico, requisito exigido na etapa de prensagem.

3.5 Método de Prensagem

Para que a operação de prensagem se desenvolva de maneira adequada é imprescindível que a massa possua uma elevada fluidez e uma elevada densidade de preenchimento. A técnica de preparação empregada na obtenção da massa (granulação) irá influenciar as características da massa resultante, como sua distribuição de tamanho de partículas, a forma e textura dos aglomerados, que por sua vez irão influenciar na etapa de prensagem e nas características microestruturais (tamanho de poros) da peça a verde obtida.

O grau de compactação é maximizado e a fração de espaços vazios é minimizada pela as partículas maiores e mais finas misturadas em proporções apropriadas. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de prensagem: a prensagem uniaxial e a isostática.

- Prensagem uniaxial - o pó compactado em um molde metálico através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A peça conformada assume a configuração do molde através do qual a pressão é aplicada.

- Prensagem isostática - o material pré-prensado é colocado em um molde de borracha e a pressão é aplicada por um fluido que distribui uniformemente em todas as direções [6].

Para determinar a pressão a ser utilizada é necessário traçar curvas monologarítmicas da pressão aplicada (MPa) versus densidade relativa (%) que irá possibilitar a identificação das regiões correspondentes aos estágios de compactação e detecção da região onde ocorre o rearranjo das partículas e quebra dos aglomerados mais fracos. Deste modo, através da interseção de dois segmentos de retas referentes aos pontos de inflexão da curva, torna-se possível estimar as pressões em que a maioria dos

aglomerados serão destruídos (ponto Pó). Desta forma, no processamento dos pós por compactação em 2 estágios (prensagem uniaxial e isostática), o primeiro estágio deve ser realizado a valores menores que P_0 e o segundo estágio no valor de P_0 .

No presente trabalho a pressão de compactação uniaxial foi de 40 MPa e a pressão isostática de 300 MPa que fornece uma boa densificação do compacto sem prejudicar suas propriedades.

Tanto para o procedimento uniaxial como para o isostático, é exigida uma operação de sinterização após a prensagem.

3.6 Método de Sinterização

A sinterização é o tratamento térmico do corpo compactado.

A sinterização ocorre mediante a coalescência das partículas de pó para formar uma massa densa. As operações de sinterização trazem alterações bastante significantes ao produto cerâmico:

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

Após a prensagem, as partículas do pó se tocam uma nas outras, e efetuando a sinterização ocorre a formação de espesçamentos ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes. Forma-se então os contornos de grão dentro de cada pescoço, e cada interstício entre as partículas se torna um poro. Durante a sinterização, as partículas se unem em um contato mais íntimo, o que reduz a porosidade.

À medida que o processo de sinterização progride, os poros se tornam menores e adquirem formas mais esféricas. A força motriz para o processo de sinterização reduz a área superficial total das partículas, e as energias de superfície passam a ser maior em magnitude do que as dos contornos de grão. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores e os poros são substituídos por materiais sólidos definindo assim as dimensões finais da amostra [1].

Na Figura 6 ilustra a forma final das amostras depois da etapa de sinterização identificando com o tamanho e forma de uma “aspirina”.

Neste trabalho a sinterização foi realizada em: temperatura de 1300 °C por 3 horas com resfriamento controlado.



FIGURA 6 – Mostruário das amostras confeccionadas neste trabalho.

3.7 Método de Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica experimental para análise de estruturas cristalinas. Esta técnica permite a identificação de elementos dos compostos químicos e fases cristalográficas presentes em materiais cristalinos, e podem ser utilizadas principalmente por análises qualitativas e semiquantitativas de fases presentes nos materiais.

O uso da Lei de Bragg em conjunto com as regras da reflexão permite uma medida precisa da distância interplanar na estrutura do cristal.

As amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Todo o material utilizado na preparação da amostra foi previamente limpo, pra prevenir possíveis contaminações da amostra;
- A superfície da amostra deve estar devidamente plana e limpa;
- As amostras foram colocadas dentro da câmara de raios X, presas e devidamente posicionadas para receber o feixe de raio.

O gráfico obtido na difração de raios X apresenta a estrutura cristalina do material. Cada pico de alta intensidade surge quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito. A difratometria de raios X é usada na determinação da estrutura cristalina, uma vez que, o tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades dos picos [6].

3.8 Método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste na análise da topografia da superfície da amostra, com excelente resolução da imagem obtida. A imagem é obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra, e uma imagem é produzida por feixes de elétrons refletidos. No entanto, é necessário que esta superfície seja condutora. As amostras de materiais não-condutores necessitam de recobrimento com uma fina camada de um metal condutor (0 a 0,5 nm) e pouco suscetível à oxidação (geralmente ouro).

A microscopia eletrônica de varredura também nos possibilita verificar os tamanhos e quantidades de poros existentes no compacto após a sinterização, que possibilita realizar uma análise das variáveis que ocorrem durante o processo de fabricação para melhorar as características do material.

3.9 Método das Medidas em Microondas

A técnica seguinte permite medir todos os parâmetros de microondas exigidos neste trabalho.

O dispositivo em teste consiste em um cilíndrico dielétrico colocado entre duas placas metálicas paralelas, acondicionadas numa caixa de teste de cobre revestido de ouro, como apresentado na Figura 7. Esta configuração permite que o RD possa operar no modo ressonante TE_{011} . O modo TE_{011} (ou sua variante $TE_{01\delta}$) é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicações em telecomunicações.

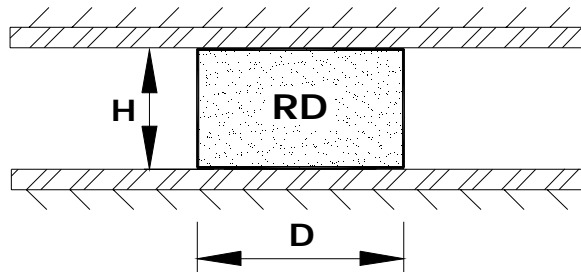


FIGURA 7 - Representação do RD entre placas metálicas paralelas [2].

A Figura 8 retrata a caixa metálica de teste com as sondas para medir a frequência de ressonância, e conseqüentemente, determinar a constante dielétrica do ressonador dielétrico.



FIGURA 8 - Vista da caixa de teste blindada para determinar a frequência de ressonância.

As medições em frequências de microondas foram realizadas conforme a montagem experimental mostrada na Figura 9. O ressonador é excitado por meio de uma sonda elétrica com um ótimo acoplamento. Uma outra sonda é usada como um dispositivo receptor para detectar o sinal irradiado pelo ressonador.

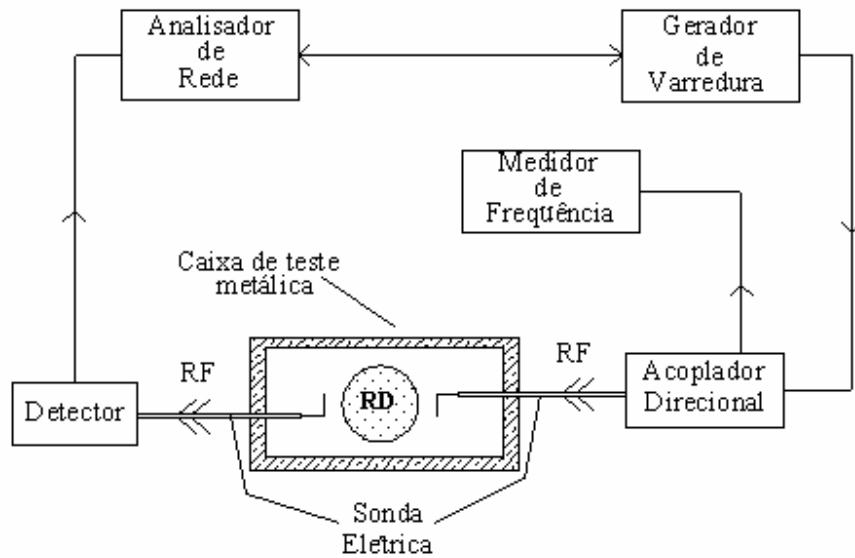


FIGURA 9 - Montagem experimental para medida das características dos RDs em microondas.

Para melhor ilustrar, a Figura 10 mostra os equipamentos utilizados para determinar os parâmetros de microondas em ressonadores dielétricos.

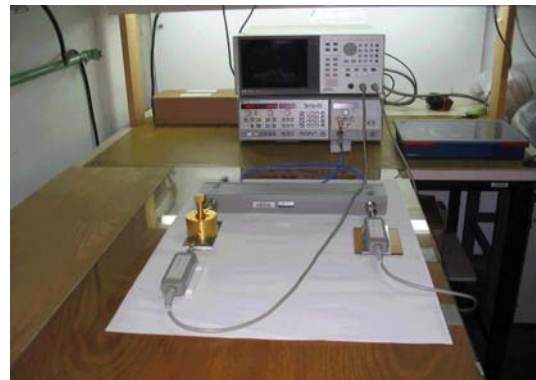
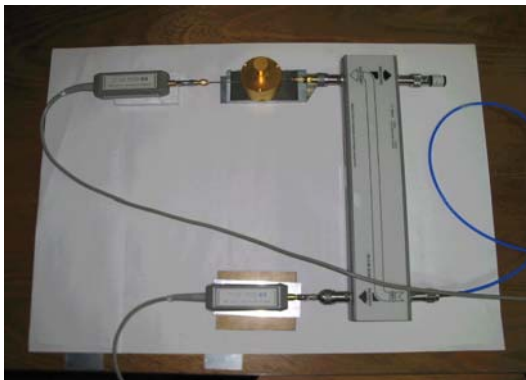


FIGURA 10 - Equipamentos utilizados para determinar os parâmetros dielétricos:
a) acoplador direcional, detector e caixa de teste e b) esquema geral com gerador de varredura e analisador de rede.

Com o valor da medida da frequência de ressonância determina-se a constante dielétrica. Esse cálculo pode ser feito pelo aplicativo “Mathematica” no microcomputador. A precisão do valor da constante dielétrica depende da precisão das medidas da frequência de ressonância e das dimensões do RD (altura e raio).

O fator Q é definido com a relação entre a energia armazenada e a energia dissipada por ciclo. Nos experimentos o fator de qualidade medido é o Q carregado (Q_c), baseado nas medidas de frequência nos pontos de meia-potência do espectro do modo detectado. Neste trabalho não foi possível medir o fator Q não-carregado (Q_o), que corresponde ao inverso da tangente de perdas do material dielétrico ($Q_o = 1/\text{tg } \delta$), pelo fato de que equipamentos adequados não eram disponíveis em nosso laboratório, como um analisador de rede vetorial. O fator Q_o está relacionado com o Q_c através da relação: $Q_o = (1 + \beta Q_c)$, onde β é o coeficiente de acoplamento entre o ressonador e o circuito externo de microondas. No nosso caso, operamos com baixo acoplamento ($\beta \approx 0$) e assim consideramos $Q_o \approx Q_c$.

A Figura 11 mostra o ressonador dielétrico sobre um disco de teflon. Este disco é um tipo de espaçador que é utilizado para evitar perdas nas paredes metálicas.

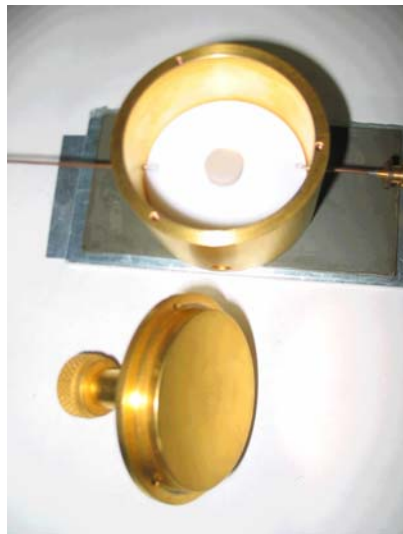


FIGURA 11 - Vista da caixa de teste blindada para determinar o fator de qualidade.

A variação da frequência de ressonância com a temperatura é representada pelo coeficiente térmico. Este parâmetro deve ser próximo de zero ($\tau_f \approx 0$) para que a cerâmica de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ não necessite de nenhum tipo de ajuste no valor da frequência ressonante (deve permanecer constante) nas variações de temperatura. Muitos esforços têm sido feitos para controlar empiricamente o valor de τ_f dos materiais dielétricos, de modo a formar soluções sólidas e fases homoganeamente misturadas com duas ou mais combinações que apresentem valores de τ_f negativos e positivos para obter um coeficiente próximo de zero.

Este parâmetro é avaliado pelo mesmo arranjo experimental da Figura 9, mas nesse caso, a caixa de teste foi colocada numa câmara térmica e na caixa blindada metálica de teste foram acondicionados discos de teflon para evitar perdas metálicas (Figura 11). Essa câmara opera com um fluxo de ar sob convecção forçada e, além disso, gás nitrogênio foi usado para manter a atmosfera no interior da câmara com o menor teor de umidade possível. As medidas de temperatura foram efetuadas por um termopar colocado no interior da caixa de teste. A frequência de ressonância foi medida como uma função da temperatura na faixa de -20°C a $+50^{\circ}\text{C}$, com incrementos de 5°C [3].

Todas as medidas de microondas foram efetuadas para a amostra pura de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ e com baixos teores de Sr.

3.10 Determinação da Faixa de Frequência de Ressonância por Sintonia Mecânica

A configuração da caixa metálica a ser utilizada para determinar a faixa de sintonia em frequência do RD no modo ϵ é mostrada na Figura 12. Esta caixa de testes que é composta por uma estrutura assimétrica e blindada formada por três meios – RD, substrato dielétrico e camada de ar, é a mais utilizada em circuitos de microondas. Nesta configuração o RD é colocado sobre um substrato de alumina e suficientemente próximo de uma microlinha de transmissão em fita de modo a haver um acoplamento magnético. Na tampa da caixa é colocado um disco metálico alinhado com o eixo do RD. Por meio deste disco, que desempenha o papel de plano de terra superior, pode-se realizar a sintonia de frequência de ressonância, variando a distância (d) entre a face superior do RD e o referido plano metálico. A proximidade do plano de terra com o RD perturba o campo eletromagnético e modifica a sua frequência de ressonância. A medição da frequência pode ser feita com o auxílio de um freqüencímetro, efetuando-se antes uma varredura de frequência com o gerador de microondas.

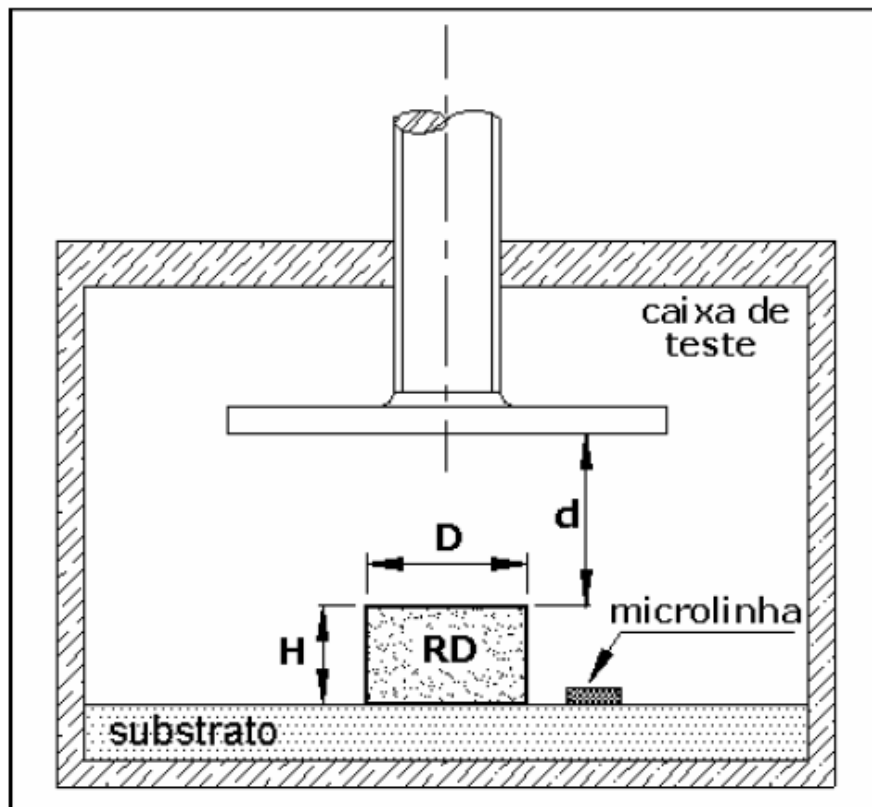


FIGURA 12 - Representação esquemática da caixa metálica de testes para determinar a faixa de frequência por sintonia mecânica.

4 Resultados e Discussões

4.1 Análise por Difração de Raios X

O equipamento utilizado para a análise foi um difratômetro de raios X convencional.

Na Figura 13 são mostradas as fases existentes nas cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ dopadas com 0,2%; 0,4%; 0,6%; 0,8% e 1,0% de Sr. Para as cerâmicas dopadas com 0,2 a 0,8% de Sr identificou-se somente a fase majoritária de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ indicando que o estrôncio em pequenas quantidades não oferece a formação de outras fases. Para a cerâmica dopada com 1,0% de Sr observou-se a formação da fase BaTi_4O_9 que influenciou negativamente em alguns parâmetros de microondas.

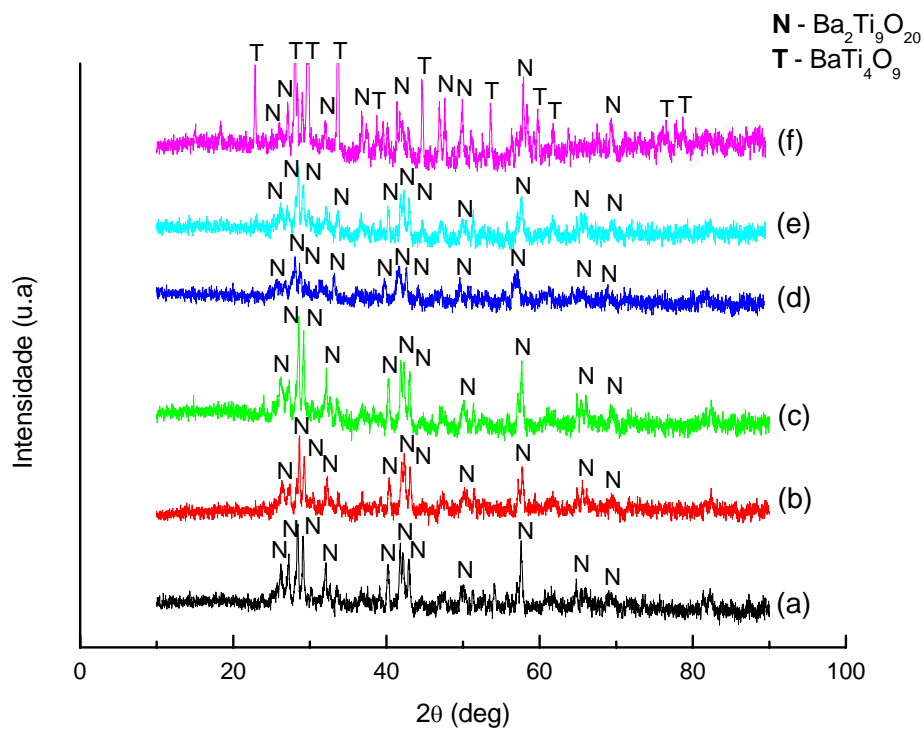


FIGURA 13 - Difractogramas de raios X para as cerâmicas: a) sem adição de Sr; b) 0,2% de Sr; c) 0,4% de Sr; d) 0,6% de Sr; e) 0,8% de Sr e f) 1,0% de Sr.

Na Figura 14 são mostrados os resultados das análises de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ dopadas com 0,2% de Sr-Nb, 0,6% de Sr-Nb e 1,0% de Sr-Nb. Na cerâmica dopada com 0,2% de Sr-Nb identificou-se a fase majoritária de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Para as cerâmicas dopadas com 0,6% de Sr-Nb e 1,0% de Sr-Nb observou-se a formação da fase BaTi_4O_9 que influenciou negativamente nos parâmetros de microondas (Tabela 1).

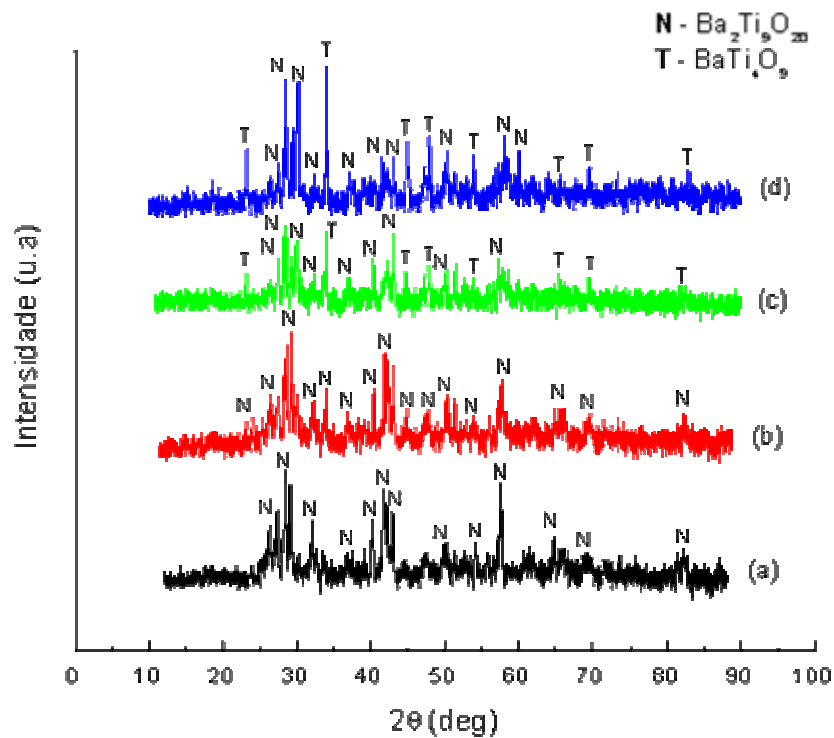


FIGURA 14 - Difratomogramas de raios X para as cerâmicas: a) sem adição de Sr; b) 0,2% de Sr-Nb; c) 0,6% de Sr-Nb e d) 1,0% de Sr-Nb.

Na Figura 15 são mostradas as presenças majoritárias do composto cristalino $Ba_2Ti_9O_{20}$ na amostra de cerâmica sem dopagem e para as cerâmicas dopadas com teores altos de Sr (5,7 e 10% de Sr). Identificou-se a formação de $BaTi_4O_9$ e $SrTiO_3$, que também pode influenciar negativamente nos parâmetros em microondas (Tabela 2).

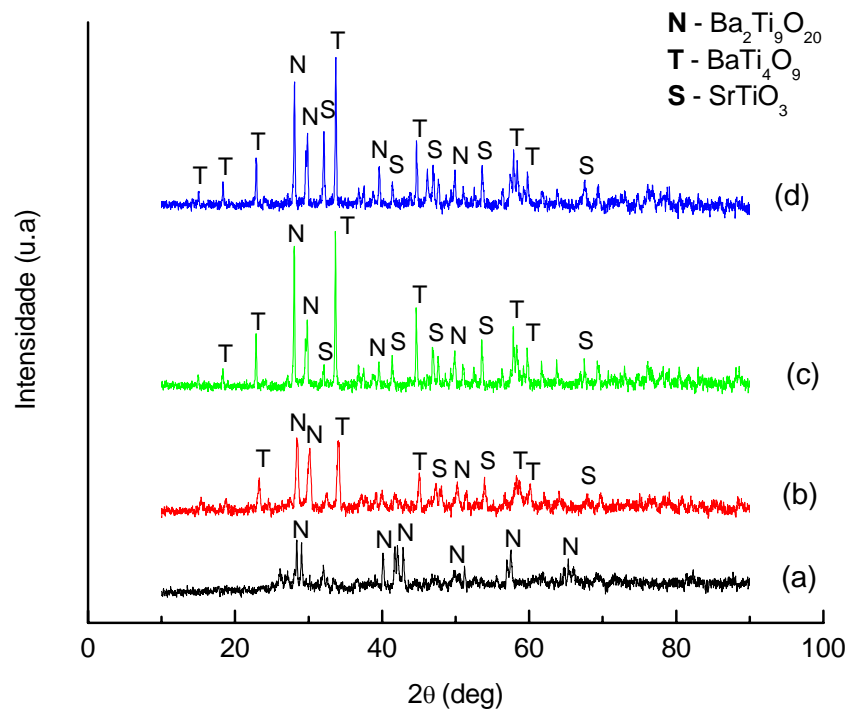


FIGURA 15 - Difratoogramas de raios X para as cerâmicas: a) sem adição de Sr; b) 5% de Sr; c) 7% de Sr e d) 10% de Sr.

4.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Todos os materiais analisados foram recobertos por uma camada condutora de ouro para permitir a interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra para observação em MEV.

Esta técnica foi utilizada para observação dos tamanhos de poros e grau de densificação da microestrutura da cerâmica em estudo [1-4].

Na Figura 16 são mostradas as microestruturas das cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ analisadas com vários teores de estrôncio (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0%). A análise da superfície de fratura mostrou um alto grau de densificação da microestrutura e a presença de alguns poros (Figura 16). Não se observou nenhuma relação direta de pequenas dopagens de Sr no grau de densificação das cerâmicas, somente um aumento do tamanho de grãos nas amostras dopadas com este aditivo.

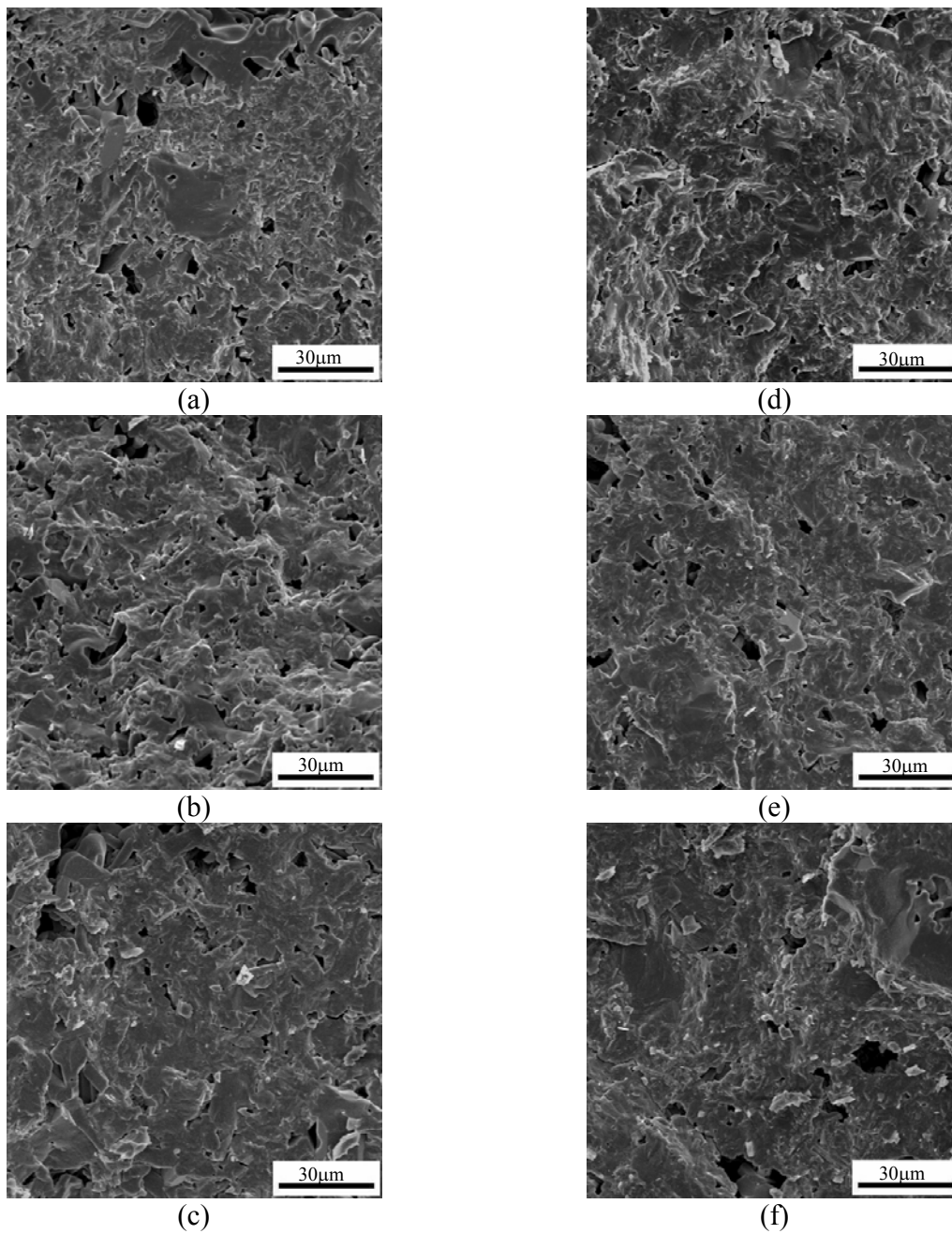


FIGURA 16 - Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de $Ba_2Ti_9O_{20}$: a) sem adição Sr; b) 0,2 % de Sr; c) 0,4 % de Sr; d) 0,6 % de Sr; e) 0,8 % de Sr e f) 1,0% de Sr.

Na Figura 17 são mostradas as microestruturas das cerâmicas de $Ba_2Ti_9O_{20}$ analisadas com vários teores de estrôncio e nióbio. A análise da superfície de fratura mostrou um alto grau de densificação da microestrutura e a presença de alguns poros provenientes do processo de fabricação (Figura 17). Observou-se uma relação direta do aumento do tamanho de grãos com o aumento da porcentagem de dopantes.

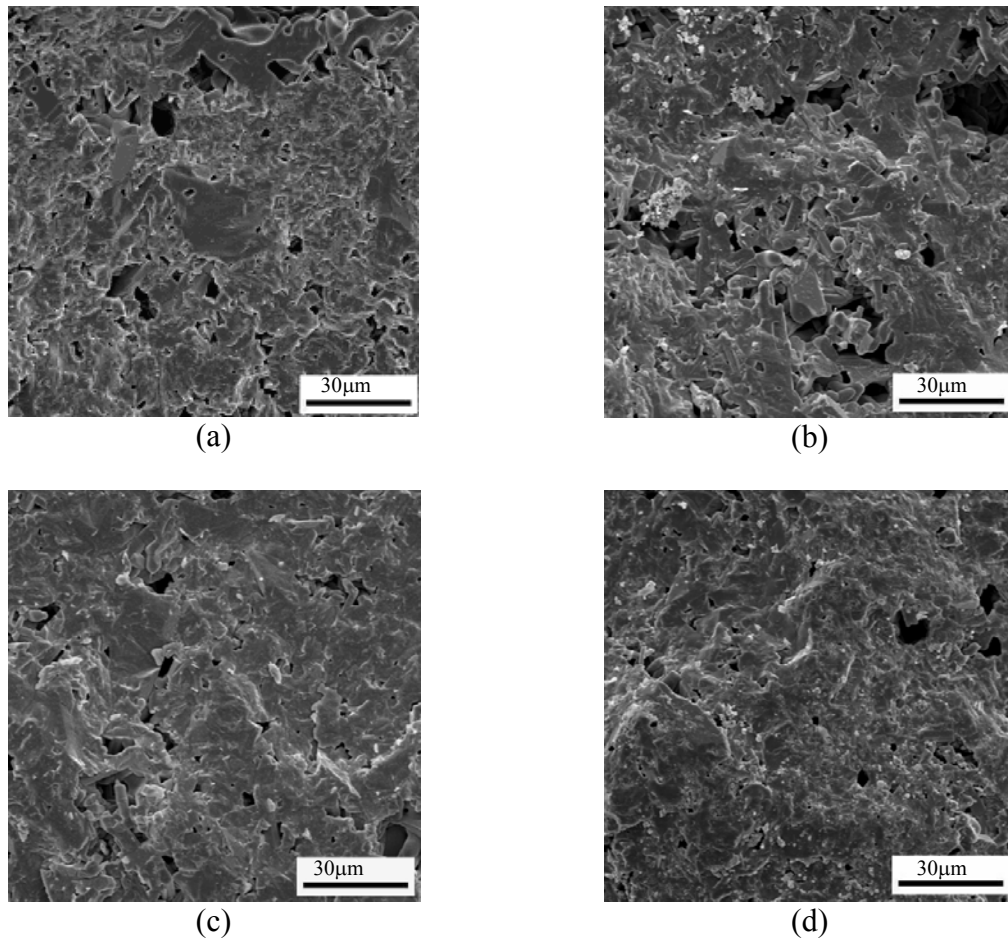


FIGURA 17 - Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de $Ba_2Ti_9O_{20}$: a) sem adição Sr-Nb; b) 0,2% de (Sr-Nb); c) 0,6% de (Sr-Nb) e d) 1,0% de (Sr-Nb).

Na Figura 18 são mostradas as microestruturas das cerâmicas de $Ba_2Ti_9O_{20}$ analisadas com vários teores de estrôncio (5%; 7% e 10%). A análise da superfície de fratura mostrou um aumento da porosidade para maiores teores de Sr, que resultou em uma relação direta do Sr no grau de densificação das cerâmicas (Figura 18), fornecendo assim mais um item que influencia negativamente nos parâmetros de microondas, conforme mostrado na Figura 3.

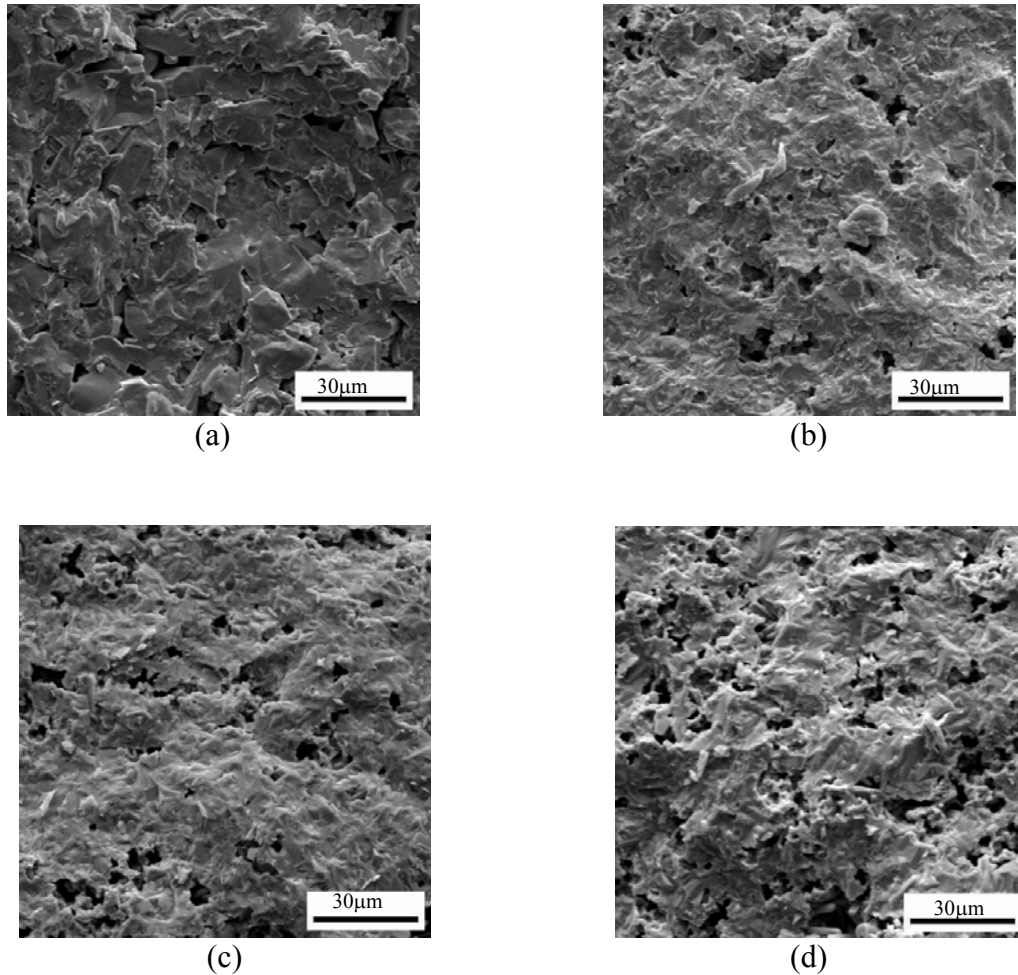


FIGURA 18 - Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de $Ba_2Ti_9O_{20}$: a) sem adição Sr; b) 5% de Sr; c) 7% de Sr e d) 10% de Sr.

4.3 Medição de Parâmetros Dielétricos em Microondas

Os resultados das medidas em microondas para os RDs analisados são apresentados na Tabela 1. A sigla 00Sr representa a amostra de $Ba_2Ti_9O_{20}$ puro, 02Sr representa a amostra de $Ba_2Ti_9O_{20} + 0,2\%$ de Sr e assim sucessivamente para as outras porcentagens de estrôncio. Nas amostras dopadas com estrôncio observou-se um aumento no tamanho de grão (Figura 16), que conseqüentemente, contribuiu para o aumento do fator de qualidade e da constante dielétrica.

Devido à formação da fase $BaTi_4O_9$, na cerâmica dopada com 1,0% de Sr houve uma queda no fator de qualidade (Figura 13 f).

A amostra dopada com 0,2% de Sr apresentou um valor do coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura, τ_f , mais baixo do que os outros confeccionados, seguida depois pela amostra sem dopagem. Como as outras cerâmicas tiveram coeficientes térmicos não tão baixos, tal comportamento pode não ser devido à porosidade da cerâmica, mas, ao fato de que o acréscimo da quantidade de estrôncio fornece uma parcela excessivamente positiva do coeficiente térmico. Certamente se deveria prover uma dopagem (ou o acréscimo de um outro dopante) com a devida porção negativa do coeficiente térmico de modo que compense aquele efeito indesejável. E nesse caso, as mencionadas amostras com 0,0 e 0,2% de Sr lograram obter valores relativamente baixos. Na qualidade de um padrão de comparação, foram feitas também medições nas mesmas condições anteriores para um ressoador comercial da Murata (DRD046), embora seja confeccionada de outro material – titanato de estanho e zircônio.

TABELA 1 - Valores medidos dos parâmetros dos RDs com dopagens de Sr.

SrCO₃ (% de molar)	H ± 0,01 (mm)	a ± 0,01 (mm)	f ± 1,5x10⁻³ (GHz) → ε_r ± 0,3	Q_o (GHz)	τ (**) (ppm/°C)
00	4,53	5,69	7,6293 → 30,8	3.488	6,2 ± 7,3
02	4,45	5,65	7,5525 → 32,3	3.000	4,6 ± 8,0
04	4,37	5,61	7,4525 → 33,3	3.640	
06	4,38	5,54	7,3450 → 35,4	3.924	8,0 ± 13,1
08	4,38	5,56	7,3751 → 35,0	4.715	
10	4,39	5,51	7,3356 → 35,5	4.230	12,2 ± 7,5
DRD046	4,60	5,25	7,0342 → 37,6	7.350	2,7 ± 11,5

(*) Fator Q medido em torno de 5,0 GHz.

(**) Coeficiente térmico medido em torno de 5,12 GHz, no intervalo de temperatura de -20°C a +50°C.

A Figura 19 apresenta a evolução da variação da frequência de ressonância com a temperatura para a amostra pura e para aquela dopada com 0,2 % de Sr.

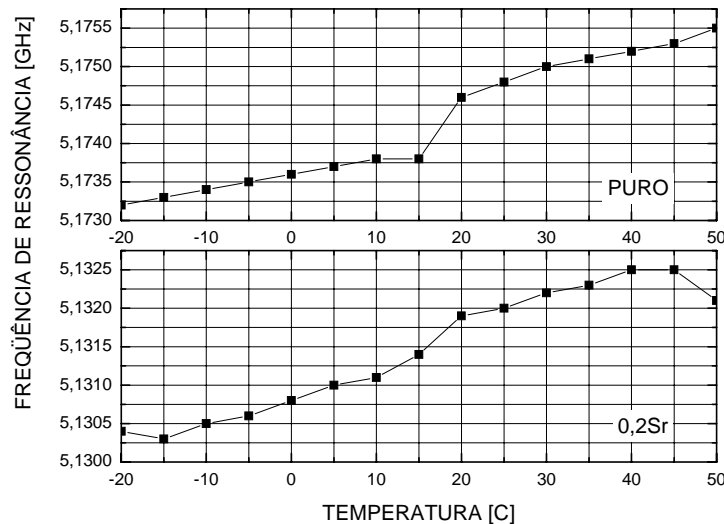


FIGURA 19 - Medida da variação da frequência de ressonância com a temperatura no intervalo de -20 a + 50 °C para os RDs referidos na Tabela 1.

Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros dielétricos para as cerâmicas dopadas com Sr-Nb. A sigla 02 Sr-Nb representa a amostra de $Ba_2Ti_9O_{20}$ com 0,2% de Sr e 0,2% de Nb e assim sucessivamente para as outras porcentagens de estrôncio e nióbio.

Para a cerâmica dopada com 0,2% de Sr-Nb que apresentou somente a fase de $Ba_2Ti_9O_{20}$ (Figura 14 b) foi possível medir os valores em microondas. Comparando esta cerâmica com a cerâmica dopada com 0,2% de Sr (Tabela 1), observamos que o fator de qualidade aumentou e a constante dielétrica diminuiu, que pode está relacionada com a adição de Nb, o que será mais bem investigada num próximo trabalho.

Para as cerâmicas dopadas com 0,6% e 1,0% de Sr-Nb observou-se a formação de outras fases (Figura 14 c e d) que influenciou negativamente no fator de qualidade, impossibilitando a sua determinação, porém a constante dielétrica aumentou. Estas cerâmicas não são interessantes para aplicação em microondas.

TABELA 2 - Parâmetros dielétricos para os RDs dopadas com Sr e Nb.

SrCO ₃ /Nb ₂ O ₅ (% de molar)	H ± 0,01 (mm)	a ± 0,01 (mm)	f ± 1,5x10 ⁻³ → ε _r ± 0,3 (GHz)	Q _o (GHz)
02	4,58	5,64	7,5751 → 31,0	5,1383 → 3.690
06	4,49	5,54	7,4284 → 33,5	-----
1	4,38	5,59	7,4545 → 34,2	-----

Na Tabela 3 são apresentados os valores da faixa útil da frequência dos RDs por sintonia mecânica, daqueles citados na Tabela 1. A frequência de ressonância é dependente da distância entre o topo do RD e o plano condutor superior, distância exata que é ajustada por meio de um disco sintonizador acoplado com um micrômetro. Os diferentes RDs dessa série apresentam uma faixa de sintonia em torno de 5,8 a 7,0 GHz e 5,6 a 6,8 GHz.

TABELA 3 - Os valores da faixa útil de frequência de ressonância dos RDs por sintonia mecânica.

RD % de SrCO₃	Faixa de frequência [GHz]
0,0	5,8970 – 7,0576
0,2	5,8192 – 6,9743
0,4	5,7209 – 6,8669
0,6	5,6708 – 6,7785
0,8	5,6760 – 6,8058
1,0	5,6470 – 6,7557

Na Figura 20 são comparados os resultados teóricos e experimentais da frequência de ressonância em função da distância (d) entre o RD e o plano condutor superior. Os resultados são particularizados para o ressonador com 0,2% de Sr colocado sobre um substrato de alumina de constante dielétrica igual a 10 e de espessura 0,67 mm. Os valores calculados provêm do modelo da estrutura blindada de três meios – ressonador dielétrico, substrato dielétrico e camada de ar [3].

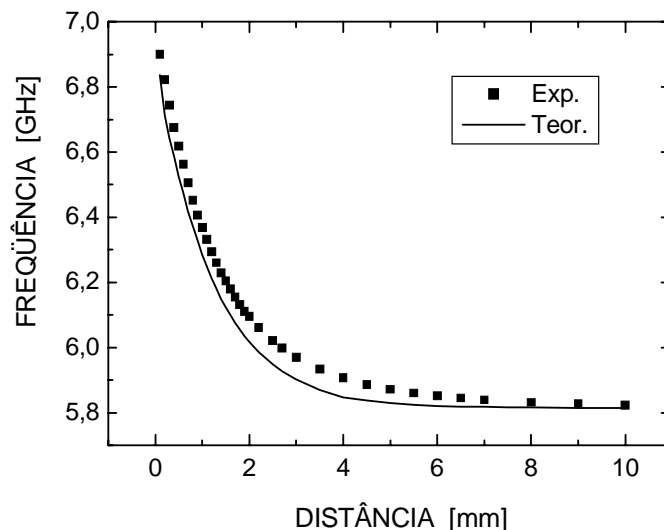


FIGURA 20 - Curva de sintonia do ressonador de Ba₂Ti₉O₂₀ dopados com 0,2% de Sr.

Se houver uma boa precisão do modelo de cálculo, como é o caso, este método pode ser utilizado para determinar (ou confirmar) o valor da constante dielétrica de um RD cilíndrico: se atribuem valores para a constante dielétrica de forma que se obtenha uma curva de sintonia mais próxima possível da experimental.

5 Conclusões

Na primeira etapa do projeto foram confeccionadas cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ puro e dopadas com 0,2% a 1% de SrCO_3 e 0,2%, 0,6% e 1% de SrCO_3 e Nb_2O_5 .

Verificou-se nos resultados das caracterizações destas cerâmicas a presença majoritária da fase $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ nas amostras dopadas com 0,2% a 0,8% de Sr e 0,2% de Sr-Nb e um aumento do tamanho de grãos proporcional à adição de Sr, que contribuiu positivamente nos parâmetros medidos em microondas.

Nas amostras dopadas com 1,0% de Sr, 0,6% de Sr-Nb e 1,0% de Sr-Nb foram identificadas além da fase $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ a fase BaTi_4O_9 – que influenciou negativamente nas propriedades de microondas.

Nas caracterizações em microondas para as cerâmicas dopadas com Sr, o fator de qualidade e a constante dielétrica aumentaram de acordo com a adição de Sr. Ao final, estes ressoadores apresentaram um bom desempenho.

Na segunda etapa do projeto foram confeccionadas cerâmicas dopadas com teores altos de Sr (5%, 7% e 10%).

Verificou-se nos resultados de caracterização das cerâmicas, a presença das fases BaTi_4O_9 e SrTiO_3 nas cerâmicas dopadas com Sr e um aumento na quantidade de poros proporcional à adição de Sr; estes fatores podem ter influenciado negativamente nas propriedades em microondas. Pode-se afirmar que para obter bons parâmetros das medidas de microondas, deve prevalecer a fase majoritária do $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ e alto grau de densificação da cerâmica.

Os ressoadores dielétricos puro e dopado com 0,2% de Sr apresentaram os melhores resultados quanto ao coeficiente de temperatura, sendo estes plenamente aplicáveis em circuitos de microondas. Para melhorar ainda mais estes dispositivos, propõem-se densificar ainda mais as cerâmicas, como também, acrescentar outros dopantes com coeficientes térmicos negativos para compensar o efeito positivo da variação da frequência de ressonância.

6 Bibliografia

- [1] Van Vlack, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Campus, 1994.
- [2] Nono, M. C. A.; Castro, P. J. “Ressonadores dielétricos para microondas de Ba₂Ti₉O₂₀: processamento, síntese e caracterização”. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica 36^o; Caxambu – MG, jun de 1992. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1992, v. 2, p. 609-616.
- [3] Castro, P. J.; Nono, M. C. A. “Ressonadores dielétricos de cerâmicas especiais e sua caracterização em microondas”. In: Congresso Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica (SBMO-2000); João Pessoa – PB, 7-11 de agosto de 2000. **Anais**. João Pessoa: CEFET/SBMO, 2000, p. 465-469.
- [4] Nono, M. C. A.; Castro, P. J. “Influência de Nb₂O₅ na formação de fases cristalinas, na microestrutura e nas características em microondas de ressonadores de Ba₂Ti₉O₂₀”. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 14^o; São Carlos – SP, 6 a 9 de dezembro de 2000. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001, p. 601-609.
- [5] Kaifez, D.; Guillon, P. **Dielectric resonators**. New York: Artech House, 1987.
- [6] Callister, William D. Jr. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

7 Agradecimento

Venho expressar meus profundos agradecimentos ao CNPq pela concessão da bolsa (PIBIC) que permitiu a realização deste trabalho e aprimoramento dos conhecimentos na área de engenharia de materiais.

8 Próximas etapas

- No próximo semestre serão realizadas as seguintes etapas do projeto:
- misturas de pós com tamanhos de partículas micro e nanométricos;
 - o efeito de adições de Sr-Nb em teores ainda não investigados/
 - o efeito de outros dopantes.