



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/09.22.14.39-TDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM
MICRO-ONDAS DE CERÂMICAS DO SISTEMA
ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ PARA APLICAÇÕES EM
COMUNICAÇÕES ESPACIAIS**

Elizete Gonçalves Lopes Rangel

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo Andrade Nono, e Pedro José de Castro, aprovada em 29 de agosto de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3AFKJGB>>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/09.22.14.39-TDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM
MICRO-ONDAS DE CERÂMICAS DO SISTEMA
ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ PARA APLICAÇÕES EM
COMUNICAÇÕES ESPACIAIS**

Elizete Gonçalves Lopes Rangel

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo Andrade Nono, e Pedro José de Castro, aprovada em 29 de agosto de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3AFKJGB>>

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Rangel, Elizete Gonçalves Lopes.

R163e Estudo das propriedades dielétricas em micro-ondas de cerâmicas do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ para aplicações em comunicações espaciais / Elizete Gonçalves Lopes Rangel. – São José dos Campos : INPE, 2011.

xxviii+209 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/09.22.14.39-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientadores : Drs. Maria do Carmo Andrade Nono, e Pedro José de Castro.

1. Ressonador dielétrico. 2. Constante dielétrica. 3. fator de qualidade. 4. Microestrutura. I.Título.

CDU 666.3/187:620.1

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

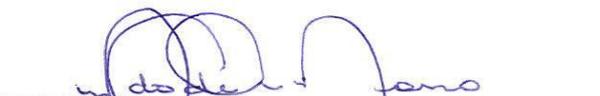
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Francisco Piorino Neto



Presidente / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Pedro José de Castro



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. José Vítor Cândido de Souza



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de
Melo



Convidado(a) / IAE/DCTA / SJCampos - SP

Dr. Pedro José Pompéia



Convidado(a) / IFI/DCTA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

() unanimidade

Aluno (a): Elizete Gonçalves Lopes Rangel

São José dos Campos, 29 de agosto de 2011

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono e Prof. Dr. Pedro José de Castro pela valiosa parceria nesta importante etapa de minha vida, pelos conhecimentos transmitidos, pela atenção, paciência e confiança em mim depositada durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pela formação acadêmica e utilização da infraestrutura laboratorial.

À Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial da Aeronáutica, pela utilização de sua prensa isostática que possibilitou o processamento das amostras.

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) pela utilização do difratômetro de raios X, que possibilitou a caracterização das fases cristalinas das amostras.

Aos colegas e amigos que me apoiaram ao longo destes anos, em especial aos membros do grupo de pesquisas - Ciência e Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas.

A minha família pelo incentivo, apoio e compreensão durante esta importante etapa da minha vida.

RESUMO

O crescente desenvolvimento das telecomunicações impulsiona a pesquisa por novas tecnologias que possibilitam o aprimoramento do desempenho dos equipamentos. Cerâmicas dielétricas encontram aplicação como ressoadores dielétricos (RDs) em sistemas de comunicação que operam em frequências de microondas. Para a construção de um ressoador dielétrico (RD) é necessário um conjunto singular de propriedades: valor alto da constante dielétrica, perdas dielétricas baixas e a estabilidade da frequência com a temperatura. As propriedades dielétricas de um ressoador estão relacionadas às suas características macroscópicas (forma e dimensão) e microscópicas (composição química, estrutura cristalina, microestrutura, polarizabilidade e condutividade). Este trabalho apresenta uma investigação da correlação entre as propriedades dielétricas, as características da microestrutura e das fases cristalinas de cerâmicas do sistema $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ produzidas a partir de misturas de pós do óxido de zinco, óxido de nióbio e óxido de titânio (com TiO_2 nas estruturas cristalinas anatásio e rutilio). Com o objetivo de otimizar as propriedades dielétricas, foi investigada a influência da adição de pequenas quantidades de óxido de gálio (0,1; 1,0 e 2,0 % em mol de Ga_2O_3) e de óxido de cobalto (0,1 e 1,0 % em mol de CoO). As cerâmicas foram obtidas pelo uso de uma rota nova de processamento, na qual a sintetização dos compostos químicos e a sinterização foram realizadas em uma única etapa. Para isto, foram feitas as misturas dos pós, a seguir foram compactadas por prensagem (uniaxial – 100 MPa e isostática - 300 MPa) e sinterizadas via reação no estado sólido, em temperatura de 1100 a 1375 °C. As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas quanto à densidade, fases cristalinas presentes e microestrutura. Estas cerâmicas foram caracterizadas quanto às suas propriedades dielétricas em microondas. Os resultados obtidos permitem concluir que cerâmicas dielétricas do sistema $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, obtidas a partir de TiO_2 na estrutura cristalina anatásio, com e sem a adição de Ga_2O_3 apresentaram valores de constante dielétrica e de fator de qualidade adequados para o seu uso como ressoadores dielétricos em microondas. No entanto, os valores altos de coeficiente térmico da frequência de ressonância. Este resultado indica que, apesar dos valores satisfatórios de constante dielétrica e de fator de qualidade, estes RDs precisam ainda ser melhorados para aplicações espaciais em circuitos de microondas.

A STUDY OF MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ CERAMIC SYSTEM FOR APPLICATIONS IN SPACE COMMUNICATIONS

ABSTRACT

The recent growing of telecommunications stimulates the research for new technologies which can provide the improvement of equipment performance. Dielectric ceramics have found application as dielectric resonator in telecommunications systems which operate at microwave frequencies. A singular set of properties is required for a dielectric resonator manufacture: high dielectric constant, low dielectric loss and temperature stability of resonant frequency. The dielectric properties of a resonator are related to its macroscopic characteristics (shape and dimension) and microscopic (chemical composition, crystalline structure, microstructure, polarizability and conductivity). This work presents a research about correlation between dielectric properties, microstructural properties and crystalline phases of ceramic of ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ system, produced from a mixture of zinc oxide, niobium oxide and titanium oxide. With the purpose of improving dielectric properties, the influence of small addition of gallium oxide was investigated, aiming at obtaining sintered ceramic with high density (low porosity). The ceramics were obtained by a new processing route, in which both the synthesis of chemical compounds and the sintering were performed in only one step. For this, the powder mixture was compacted by pressing (uniaxial - 100 MPa and isostatic - 300 MPa) and was sintered by solid state reaction, at temperatures from 1100 to 1375 °C. The sintered ceramics were characterized in terms of density, crystalline phases, microstructure, and dielectric properties. The results have demonstrate that dielectric ceramic obtained from the system ZnO-Nb₂O₅-TiO₂, processed from anatase crystalline structure, with and without the addition of Ga₂O₃ presented values of dielectric constant and quality factor suitable for the construction of dielectric resonator at microwave frequencies. However, the high values of thermal coefficient of resonant frequency were far from zero value, considered ideal. This result indicate that, despite the satisfactory values of dielectric constant and quality factor, even so these dielectric resonators have to be improved for space application in microwave circuits.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Modelo de circuito de um sistema de medição para um RD.....	5
Figura 2.2 – Configuração dos campos elétrico e magnético em um RD cilíndrico para o modo eletromagnético $TE_{01\delta}$	7
Figura 2.3 – Distribuição do campo magnético para o modo $TE_{01\delta}$ segundo a direção z para um ressonador cilíndrico numa configuração com três meios (RD, substrato dielétrico e camada de ar)	7
Figura 2.4 – Variação da polarizabilidade com a frequência.....	12
Figura 2.5 – Efeito da densidade nas propriedades dielétricas de um RD de $Ba_2Ti_9O_{20}$	17
Figura 2.6 – Representação das posições ocupadas pelos átomos nas estruturas cristalinas de $ZnNb_2O_6$ e TiO_2 na formação do $ZnNb_2TiO_8$	26
Figura 2.7 – Estrutura cristalina tipo rutilo TiO_2	27
Figura 2.8 – Estrutura cristalina tipo columbita com fórmula química do tipo AB_2O_6	28
Figura 2.9 – Estrutura cristalina tipo ixiolita.....	28
Figura 2.10 – Volume da célula unitária para o sistema $ZnNb_2O_6$ - TiO_2	29
Figura 3.1 – Fluxograma do processamento das cerâmicas.....	36
Figura 3.2 – Arranjo experimental geral utilizado para a medição da frequência de ressonância e do fator de qualidade.....	41
Figura 3.3 – Configuração do RD para o modelamento matemático.....	42
Figura 3.4 – Representação do RD entre placas metálicas paralelas.....	43
Figura 3.5 – Caixa de testes utilizada para a caracterização das propriedades dielétricas.....	44
Figura 3.6 – Arranjo experimental para medição do fator de qualidade.....	46
Figura 3.7 – Curva ilustrativa de ressonância de um ressonador.....	48
Figura 3.8 – Curva de ressonância de um RD obtida no analisador de rede.....	48
Figura 3.9 – Arranjo experimental para medição do coeficiente térmico da frequência de ressonância.....	50
Figura 3.10 – Montagem de experimento em câmara térmica para a medição do coeficiente térmico da frequência de ressonância.....	51

Figura 3.11 – Arranjo experimental para medição da faixa de sintonia do RD.....	52
Figura 3.12 – Arranjo experimental para medição da faixa de sintonia do RD.....	53
Figura 4.1 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de zinco fornecido pela Certronic.....	57
Figura 4.2 – Resumo dos dados do óxido de zinco constantes do banco de dados do ICSD.....	58
Figura 4.3 – Difrátogramas de raios X dos óxidos de zinco dos fabricantes Certronic e dos dados da ficha PDF 01-070-8070.....	59
Figura 4.4 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de nióbio fornecido pela CBMM.....	59
Figura 4.5 – Resumo dos dados do óxido de nióbio obtido no banco de dados do ICSD.	60
Figura 4.6 – Difrátogramas de raios X do pó do óxido de nióbio do fabricante CBMM e dos dados da ficha PDF 01-074-0298 20-804.....	61
Figura 4.7 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de titânio na fase cristalina anatásio, fornecido pela Certronic.	61
Figura 4.8 – Resumo dos dados do óxido de titânio na fase cristalina anatásio obtido no banco de dados do ICSD.....	62
Figura 4.9 – Difrátogramas de raios X do pó do óxidos de titânio na fase anatásio do fabricante Certronic e dos dados da ficha PDF 01-071-1166 21-1272.....	63
Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de titânio na fase cristalina rutilo, fornecido pela Certronic.....	64
Figura 4.11 – Resumo dos dados do óxido de titânio na fase rutilo obtido no banco de dados do ICSD.....	64
Figura 4.12 – Difrátograma dos óxidos de titânio rutilo do fabricante Certronic e dos dados da ficha PDF 01-070-7347 21-1276.....	65
Figura 4.13 – Cerâmicas sinterizadas resultantes do Experimento A.....	66
Figura 4.14 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento A, sinterizada em 1100 °C.....	67
Figura 4.15 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento A, sinterizada em 1200 °C.....	68
Figura 4.16 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento A, sinterizada em 1250 °C.....	68

Figura 4.17 – Difractogramas de raios X das amostras do Experimento A sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C e dos compostos existentes no banco de dados ICSD que possuem composição química similar.....	70
Figura 4.18 – Comportamento da frequência de ressonância das amostras do Experimento A em função da temperatura.....	73
Figura 4.19 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância da tampa da caixa de teste para a amostra A17.....	74
Figura 4.20 – Cerâmicas sinterizadas do Experimento B.....	76
Figura 4.21 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento B, sinterizada em 1100°C.....	78
Figura 4.22 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento B, sinterizada em 1200°C.....	78
Figura 4.23 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento B, sinterizada em 1250°C.....	78
Figura 4.24 – Difractogramas de raios X das cerâmicas do Experimento B sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C e dos padrões difração de raios X existentes no banco de dados ICSD que possuem composição química similar.....	80
Figura 4.25 – Comportamento da frequência de ressonância das amostras do Experimento B em função da temperatura.....	83
Figura 4.26 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância da tampa da caixa de teste para a amostra B17.....	84
Figura 4.27 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AD, com adição de 0,1 % em mol de Ga ₂ O ₃ : a) cerâmica AD3 sinterizada em 1100 °C; b) cerâmica AD2 sinterizada em 1150 °C e c) cerâmica AD1 sinterizada em 1200 °C.....	88
Figura 4.28 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AF, com adição de 1,0 % em mol de Ga ₂ O ₃ : a) cerâmica AF3 sinterizada em 1100 °C; b) cerâmica AF2 sinterizada em 1150 °C e c) cerâmica AF1 sinterizada em 1200 °C.....	89
Figura 4.29 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento A2G, com adição de 2,0 % em mol de Ga ₂ O ₃ : a) cerâmica A2G4 sinterizada em 1100 °C; b)	

cerâmica A2G1 sinterizada em 1150 °C e c) cerâmica A2G2 sinterizada em 1200 °C.....	90
Figura 4.30 – Difractogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em 1200 °C, obtidas a partir de anatásio sem e com adições de Ga ₂ O ₃ e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.....	92
Figura 4.31 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura das cerâmicas processadas com a composição 0,21 ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ , com o TiO ₂ na fase cristalina anatásio, com adições de Ga ₂ O ₃ (0; 0,1; 1,0 e 2,0 % em mol) e sinterizadas em 1200 °C.....	96
Figura 4.32 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância da tampa da caixa de teste para o RD AD1.....	97
Figura 4.33 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância da tampa da caixa de teste para o RD AF2.....	97
Figura 4.34 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância da tampa da caixa de teste para a amostra A2G1.....	98
Figura 4.35 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento D, com adição de 0,1 % em mol de Ga ₂ O ₃	102
Figura 4.36 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento F, com adição de 1,0 % em mol de Ga ₂ O ₃	103
Figura 4.37 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento R2G, com adição de 2,0 % em mol de Ga ₂ O ₃	104
Figura 4.38 – Difractogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em 1200 °C, obtidas a partir de rutilio com adições de Ga ₂ O ₃ e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.....	106
Figura 4.39 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura dos RDs D17, F17 e R2G1.....	110
Figura 4.40 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância da tampa da caixa de teste para a amostra F19.....	111
Figura 4.41 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância da tampa da caixa de teste para o RD R2G1.....	111

Figura 4.42 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AE, com adição de 0,1 % em mol de CoO.....	115
Figura 4.43 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AG, com adição de 1,0 % em mol de CoO.....	117
Figura 4.44 – Difractogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em 1200 °C, obtidas a partir de TiO ₂ - anatásio com adições de CoO e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.....	118
Figura 4.45 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura das cerâmicas AE7 e AG7.....	121
Figura 4.46 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância da tampa da caixa de teste para a amostra AE7, sinterizada em 1300 °C.....	122
Figura 4.47 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância da tampa da caixa de teste para a amostra AG7, sinterizada em 1300 °C.....	122
Figura 4.48 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento E, com adição de 0,1 % em mol de CoO.....	127
Figura 4.49 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento G, com adição de 0,1 % em mol de CoO.....	128
Figura 4.50 – Difractogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em 1300 °C, obtidas a partir de TiO ₂ - rutilo com adições de CoO e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.....	130
Figura 4.51 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura dos RDs E7 e G7, sinterizados em 1300 °C.....	133
Figura 4.52 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância da tampa da caixa de teste para a amostra G13, sinterizada em 1300 °C.....	134
Figura 4.53 – Difractogramas de raios X com os picos de difração das cerâmicas obtidas a partir de anatásio e rutilo com o menor e o maior coeficiente térmico e do pó de TiO ₂ na forma cristalina rutilo..	138

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Propriedades dielétricas de ressoadores cerâmicos dielétricos disponíveis comercialmente.....	21
Tabela 2.2 – Parâmetros de propriedades dielétricas de alguns ressoadores dielétricos de cerâmicas com nióbio e tântalo.....	24
Tabela 3.1 – A composição química, a fase cristalina do óxido de titânio e os dopantes utilizados para produzir as amostras.....	33
Tabela 3.2 – Características químicas e físicas dos materiais utilizados.....	34
Tabela 4.1 – Resumo das características das cerâmicas e parâmetros de sinterização do experimento A.....	66
Tabela 4.2 – Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento A.....	67
Tabela 4.3 – Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas a partir de DRX das cerâmicas sinterizadas.....	71
Tabela 4.4 – Parâmetros de microondas das amostras do Experimento A.....	72
Tabela 4.5 – Resumo das características do experimento B.....	76
Tabela 4.6 – Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento B.....	77
Tabela 4.7 – Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas a partir de DRX das cerâmicas sinterizadas.....	81
Tabela 4.8 – Parâmetros de propriedades dielétricas das cerâmicas do Experimento B.....	82
Tabela 4.9 – Resumo das características e dos parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de Ga ₂ O ₃	85
Tabela 4.10 - Valores de retração linear e densidade cerâmicas com adição de 10,1 % (em mol) de Ga ₂ O ₃	86
Tabela 4.11 - Valores de retração linear e densidade cerâmicas com adição de 1,0 % (em mol) de Ga ₂ O ₃	86
Tabela 4.12 - Valores de retração linear e densidade cerâmicas com adição de 2,0 % (em mol) de Ga ₂ O ₃	87
Tabela 4.13 - Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas a partir de DRX das cerâmicas com adição de Ga ₂ O ₃	93
Tabela 4.14 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 0,1 % (em mol) de Ga ₂ O ₃	94

Tabela 4.15 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 1,0 % (em mol) de Ga ₂ O ₃	94
Tabela 4.16 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 2,0 % (em mol) de Ga ₂ O ₃	95
Tabela 4.17 – Resumo das características e parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de Ga ₂ O ₃	99
Tabela 4.18 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento D, com adição de 0.1 % (em mol) de Ga ₂ O ₃ ..	100
Tabela 4.19 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento F.....	100
Tabela 4.20 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento R2G.....	101
Tabela 4.21 - Quantidades relativas de fases cristalinas obtidas a partir de DRX de cerâmicas obtidas nos experimentos D, F e R2G.....	107
Tabela 4.22 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento D.....	108
Tabela 4.23 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento F.....	108
Tabela 4.24 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento R2G.....	109
Tabela 4.25 - Resumo das características e parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de CoO.....	113
Tabela 4.26 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento AE.....	114
Tabela 4.27 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento AG.....	114
Tabela 4.28 - Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas a partir de DRX das cerâmicas obtidas a partir de TiO ₂ - anatásio com adição de CoO.....	119
Tabela 4.29 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 0,1 % (em mol) de CoO.....	120
Tabela 4.30 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 1,0 % (em mol) de CoO.....	120
Tabela 4.31 – Resumo das características e parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de CoO.....	124
Tabela 4.32 – Valores de retração linear e densidade cerâmicas resultantes do Experimento E.....	125

Tabela 4.33 – Valores de retração linear e densidade cerâmicas resultantes do Experimento AG.....	125
Tabela 4.34 – Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas a partir de DRX das cerâmicas obtidas a partir de TiO_2 - rutilio com adição de CoO	131
Tabela 4.35 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento E.....	132
Tabela 4.36 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento G.....	132
Tabela 4.37 – Características dos RDs com composição $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, para TiO_2 utilizado nas formas cristalinas iniciais de anatásio e de rutilio.....	140
Tabela 4.38 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina anatásio e com adições de Ga_2O_3	143
Tabela 4.39 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina anatásio e com adições de CoO	143
Tabela 4.40 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina rutilio e com adições de Ga_2O_3	144
Tabela 4.41 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina rutilio e com adições de CoO	144

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineiraço
DRX	Difratometria de raios X
ETE	Coordenadoria de Engenharia Espacial
Ga ₂ O ₃	xido de gálio
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
PDF	Powder Diffraction File
POSP	Modelo matemático para determinao da faixa de sintonia de um RD
LAP	Laboratório Associado de Plasma
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RD	Ressorador dielétrico
RDs	Ressoadores dielétricos
RES	Modelo matemático para determinao da faixa de sintonia de um RD
TE	Modo eletromagnético transverso-elétrico
TM	Modo eletromagnético transverso-magnético

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
CoO	Óxido de cobalto
f_0	Frequência de ressonância
GHz	Giga Hertz
MPa	Megapascal
Nb_2O_5	Óxido de nióbio
Q	Fator de qualidade
Q_{ext}	Fator de qualidade devido à influência do circuito externo
Q_C	Fator de qualidade carregado
Q_0	Fator de qualidade não-carregado
$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	Parte por milhão por graus Celsius
TiO_2	Óxido de titânio
ZnO	Oxido de zinco
ΔT	Varição da temperatura
ϵ_r	Constante dielétrica
τ_F	Coefficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (coeficiente térmico)

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 O RESSOADOR DIELÉTRICO.....	3
2.1 Princípio de funcionamento.....	4
2.2 Propriedades dielétricas	9
2.2.1 Constante dielétrica.....	9
2.2.2 Fator de qualidade	12
2.2.3 Coeficiente térmico.....	13
2.3 Características da microestrutura do RD.....	15
2.3.1 Composição química.....	16
2.3.2 Porosidade	16
2.3.3 Estrutura cristalina.....	18
2.3.4 As características dos pós precursores e o processamento das cerâmicas	18
2.4 Ressonadores dielétricos – um panorama atual	20
2.4.1 Compostos cerâmicos do sistema ZnO-Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	22
2.5 O sistema ZnO–Nb ₂ O ₅ –TiO ₂	25
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 Descrição do experimento.....	32
3.1.1 Materiais utilizados.....	31
3.1.2 Equipamentos utilizados.....	34
3.1.3 Etapas do processamento.....	35
3.1.3.1 Mistura dos pós precursores	36
3.1.3.2 Conformação das cerâmicas.....	37
3.1.3.3 Sinterização das cerâmicas.....	37
3.2 Caracterização das cerâmicas sinterizadas	38
3.2.1 Identificação das fases cristalinas	38
3.2.2 Análise da microestrutura.....	39
3.2.3 Caracterização das propriedades dielétricas em microondas	39
3.2.3.1 Constante dielétrica.....	42

3.2.3.2	Fator de qualidade	45
3.2.3.3	Coeficiente térmico.....	49
3.2.3.4	Faixa de sintonia	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
4.1	Caracterização dos pós precursores utilizados na fabricação das cerâmicas	57
4.1.1	Óxido de Zinco.....	57
4.1.2	Óxido de Nióbio.....	59
4.1.3	Óxido de Titânio – Fase cristalina Anatásio	61
4.1.4	Óxido de Titânio – Fase cristalina Rutílio	63
4.2	Caracterização da microestrutura, identificação das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas e propriedades dielétricas dos ressoadores dielétricos em microondas	65
4.2.1	Experimento A – com TiO ₂ na estrutura cristalina anatásio	66
4.2.1.1	Sinopse das características e propriedades das cerâmicas do Experimento A – TiO ₂ fase anatásio.....	75
4.2.2	Experimento B – com TiO ₂ na estrutura cristalina anatásio	76
4.2.2.1	Sinopse das características e propriedades das cerâmicas do Experimento B – TiO ₂ fase rutílio.....	84
4.2.3	Estudo da influência de adições de Ga ₂ O ₃ em cerâmicas do tipo A - TiO ₂ na fase cristalina anatásio.....	85
4.2.3.1	Sinopse das características e propriedades dielétricas das cerâmicas processadas com TiO ₂ fase anatásio com a adição de Ga ₂ O ₃	98
4.2.4	Estudo da influência de adições de Ga ₂ O ₃ em cerâmicas do tipo B – TiO ₂ na fase cristalina rutílio.....	99
4.2.4.1	Sinopse das características e propriedades das cerâmicas do tipo B – TiO ₂ na fase cristalina rutílio com adições de Ga ₂ O ₃	112
4.2.5	Estudo da influência de adições de CoO em cerâmicas do tipo A – TiO ₂ na fase cristalina anatásio.....	113
4.2.5.1	Sinopse das características das cerâmicas tipo A – TiO ₂ na fase cristalina anatásio com adições de CoO. Estudo da influência de adições de CoO em cerâmicas do tipo B – TiO ₂ fase rutílio)	123
4.2.6	Estudo da influência de adições de CoO em cerâmicas do tipo B – TiO ₂ na fase cristalina rutílio.....	124
4.2.6.1	Sinopse das características das cerâmicas tipo B – TiO ₂ fase cristalina rutílio com adições de CoO.....	134

4.3	Discussão dos resultados obtidos.....	136
4.3.1	Comparação com os resultados obtidos com os dados existentes na literatura, para cerâmicas sem aditivos.....	136
4.3.2	Comparação dos resultados obtidos para cerâmicas com aditivos....	141
4.3.2.1	Influência da adição de Ga_2O_3	141
4.3.2.2	Influência da adição de CoO	142
4.3.3	Análise dos modelos matemáticos adotados para a determinação das propriedades dielétricas em microondas dos RDs.....	142
5	CONCLUSÕES.....	145
5.1	Trabalhos futuros.....	147
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
	APÊNDICE A - PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DIELÉTRICA.....	155
	APÊNDICE B - PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O CÁLCULO DA FAIXA DE SINTONIA DE UM RD PELO MÉTODO “RES”..	157
	APÊNDICE C - PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O CÁLCULO DA FAIXA DE SINTONIA DE UM RD PELO MÉTODO “POSP” ..	183
	ANEXO A – PUBLICAÇÕES.....	209

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas dielétricas encontram aplicação como ressoadores dielétricos (RDs) em sistemas de comunicação que operam na faixa de microondas. O crescente desenvolvimento das telecomunicações impulsiona a pesquisa em novas tecnologias que possibilitem o aprimoramento do desempenho de dispositivos e equipamentos eletrônicos. O competitivo setor da telefonia móvel demanda componentes cada vez mais leves, com melhor desempenho e menor custo. Há ainda a demanda gerada por sistemas de comunicação via satélite, utilizados nas transmissões comerciais e em pesquisas científicas, onde sistemas de telemetria possibilitam a investigação das condições atmosféricas, meteorológicas e a observação da terra por meio do sensoriamento remoto.

Desde 1988, pesquisadores do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) e do Laboratório Associado de Plasma (LAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) realizam pesquisas com o objetivo de obter cerâmicas para a aplicação como ressoadores dielétricos (RDs) em comunicações entre satélites com estações na Terra. O ressoador dielétrico é um componente cerâmico utilizado em osciladores e filtros de frequência em equipamentos de telecomunicação, que operam na faixa de frequência de microondas (300 MHz a 300 GHz).

A investigação de compostos cerâmicos com propriedades dielétricas adequadas para a confecção de RDs proporcionou o desenvolvimento e a otimização de técnicas de processamento e de caracterização da microestrutura das cerâmicas, e de técnicas de medição dos parâmetros de propriedades dielétricas em frequências de microondas. As pesquisas conduzidas investigaram compostos à base de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) e o efeito da adição de dopantes, tais como: óxido de nióbio (Nb_2O_5), óxido de estrôncio (SrO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2). Os materiais obtidos tem apresentado desempenho similar aos dos ressoadores dielétricos

apresentados na literatura. No entanto, considerando os resultados obtidos e a experiência adquirida pelos pesquisadores do Grupo de Pesquisas SUCERA (Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas), pode-se considerar que o maior desafio é a obtenção de uma cerâmica densa que, aliada às propriedades dielétricas adequadas, apresente uma alta estabilidade térmica em frequência, o que possibilitaria a sua aplicação em dispositivos de comunicações via satélites, onde os equipamentos são submetidos a variações de temperatura de -70 a +70 °C em operações no espaço.

O desenvolvimento de ressoadores dielétricos com alta estabilidade em frequência e baixo ruído para uma possível aplicação como oscilador local na faixa de 5 a 8 GHz em um satélite de comunicações, é um projeto de interesse do INPE. Outro fator muito importante é o aproveitamento de matérias-primas brasileiras para a fabricação destes ressoadores.

O RD se caracteriza por ser um componente cerâmico capaz de exibir a ressonância em uma faixa estreita de frequência, associada a pequenos valores de perda dielétrica e altos valores de constante dielétrica. A frequência de ressonância do RD é definida pela constante dielétrica do material e por suas dimensões. O desempenho de um RD é avaliado por meio da caracterização de suas propriedades dielétricas em microondas: a constante dielétrica, o fator de qualidade e o coeficiente térmico da frequência de ressonância. As propriedades dielétricas que caracterizam o desempenho de um RD variam em função da composição química, da estrutura cristalina e microestrutura da cerâmica, das dimensões físicas e da forma do componente.

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades dielétricas e seu relacionamento com a estrutura cristalina e as características microestruturais de cerâmicas do sistema $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. Também são investigadas as influências das adições de pequenas quantidades de óxido de cobalto (CoO) e óxido de gálio (Ga_2O_3) sobre o desempenho desses RDs.

2 O RESSOADOR DIELÉTRICO

O ressoador dielétrico (RD) é um componente cerâmico utilizado em circuitos eletrônicos que operam na faixa de frequência de microondas, onde desempenha o papel de elemento ressoante e possibilita a construção de filtros e osciladores de seletividade alta.

O termo ressoador dielétrico surgiu em 1939, quando R.D. Richtmyer^[1] publicou um artigo sobre a construção de ressoadores cerâmicos dielétricos em alta frequência, porém somente a partir dos anos 60 outras publicações passaram a abordar a utilização de RD em circuitos de microondas. Nesta época a pesquisa com ressoadores dielétricos (RDs) obtidos a partir do óxido de titânio^[2-3] demonstrou que este material apresentava valores elevados de constante dielétrica e fator de qualidade, mas, também, baixa estabilidade da frequência em relação à variação da temperatura, fato que impedia sua utilização em sistemas de telecomunicação, onde a estabilidade da frequência é fundamental para assegurar a fidelidade do sinal a ser transmitido ou recebido. A fabricação de RDs a partir da composição de nanotitanato de bário^[4-6] representou um avanço real na pesquisa sobre RDs, pois possibilitou a obtenção de materiais cerâmicos com coeficiente térmico próximo de zero.

O desenvolvimento de cerâmicas dielétricas para a construção de RDs que operam na faixa de microondas requer um conjunto singular de propriedades dielétricas: constante dielétrica alta, baixas perdas dielétricas e estabilidade térmica da frequência de ressonância. Os principais requisitos de desempenho para um RD são^[7]:

- constante dielétrica alta (ϵ_r): propriedade que permite reduzir o tamanho do RD, posto que ao adentrar no interior do RD o valor do comprimento de onda no espaço (λ_0) é multiplicado pelo inverso raiz quadrada da constante dielétrica ($\lambda = \lambda_0 / (\epsilon_r)^{1/2}$). Para obter a miniaturização e assegurar que a energia

eletromagnética está adequadamente confinada no RD a constante dielétrica deve ser maior que 20;

- fator de qualidade(Q) alto: corresponde ao inverso das perdas dielétricas ($\tan \delta = 1/Q$), deve ser maior que 1000 para assegurar a seletividade da frequência de ressonância, permitindo a redução de ruídos e interferências;

- coeficiente de variação da frequência com a temperatura (τ_f) baixo : parâmetro que caracteriza a estabilidade térmica da frequência de ressonância; um valor próximo a zero assegura a confiabilidade do componente mesmo quando sujeito a variações de temperatura.

2.1 Princípio de funcionamento

O fenômeno da ressonância é observado em circuitos eletrônicos, que quando alimentados por uma fonte de tensão senoidal de amplitude fixa produzem uma resposta de máxima amplitude, para uma dada frequência chamada de frequência de ressonância. Estes circuitos são formados a partir de componentes passivos (resistores, capacitores e indutores), que apresentam um padrão de comportamento em frequências de até 1 GHz, porém acima desta frequência o comportamento destes componentes se modifica. Em altas frequências elementos ressoadores são construídos a partir de cavidades metálicas ressonantes ou ressoadores dielétricos. A Figura 2.1 ilustra o modelamento de um ressoador dielétrico conectado a uma fonte externa e a uma carga.

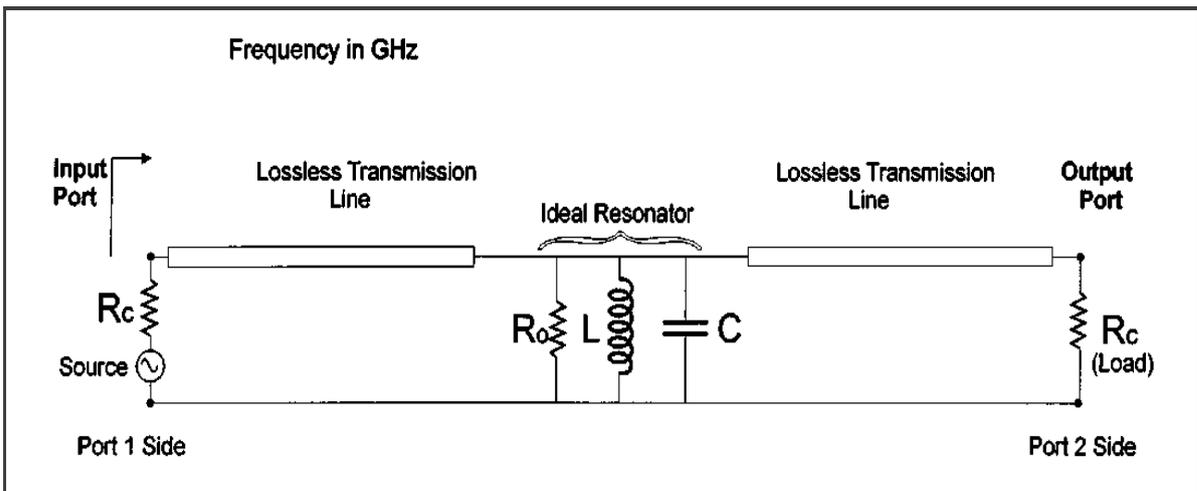


Figura 2.1 – Modelo de circuito de um sistema de medição para um RD ^[8].

Um elemento ressoador possui a capacidade de confinar campos eletromagnéticos que ressoam em seu interior. Enquanto em uma cavidade metálica ressonante o mecanismo de confinamento do campo eletromagnético ocorre devido às reflexões na superfície metálica interna (parede elétrica ou condutor elétrico perfeito) da estrutura, num RD a interface entre o dielétrico e o ar se comporta como superfície refletora (parede magnética ou condutor magnético perfeito)^[7]. O circuito equivalente do RD por si só corresponde a um RLC em paralelo.

Em relação à tecnologia de construção, quando comparados às cavidades ressonantes metálicas, ressoadores obtidos a partir de materiais cerâmicos possuem dimensões e peso menores, melhor desempenho e maior facilidade de acoplamento às linhas de transmissão dos circuitos eletrônicos, fatos que determinaram e concretizaram a sua aplicação comercial.

Para aplicações em microondas, o RD geralmente possui formato cilíndrico, e é construído a partir de cerâmicas dielétricas que possuem constante dielétrica ϵ_r (permissividade relativa) suficientemente alta para assegurar a reflexão interna das ondas eletromagnéticas. Estas reflexões formam ondas estacionárias que possuem uma determinada distribuição de campo eletromagnético em uma

dada frequência, denominada frequência de ressonância (f_0), que corresponde a um determinado modo eletromagnético.

Os modos eletromagnéticos definem a distribuição do campo elétrico (TE – “*Transverse Electric*”) e do campo magnético (TM – “*Transverse Magnetic*”). Um dado modo de operação apresenta índices que fazem referência ao número de variações da onda eletromagnética de meio comprimento de onda ao longo de um eixo. Para um sistema de coordenadas cilíndricas o modo de operação, por exemplo do tipo TE, é representado pela forma $TE_{\varphi,r,\delta}$, onde “ φ ” se refere à direção azimutal, “ r ”, à direção radial e “ δ ” à direção axial.

Para um RD cilíndrico o modo fundamental é o $TE_{01\delta}$, em que o índice “0” denota simetria azimutal; o índice “1” indica o número de de um meio comprimento de onda na direção radial (Figura 2.2); e “ δ ” representa um número fracionado de meio comprimento de onda referente à direção axial z e é expresso pela Equação 2.1.

$$\delta = \frac{2H}{\lambda_g} \quad (2.1)$$

onde:

H = altura do RD;

λ_g = comprimento de onda no interior do RD.

Em particular, no caso do ressoador dielétrico, δ tem valor fracionado, pois não completa o meio comprimento de onda no interior do material dielétrico, o que indica a não-existência da condição de paredes magnéticas perfeitas nos pontos dos planos $-H/2$ e $+H/2$ ^[7], causando perdas por radiação do campo magnético nas proximidades do RD que decai de forma exponencial. Quanto maior o valor da constante dielétrica do RD, maior será a sua capacidade de confinar o campo eletromagnético em seu interior. As Figuras 2.2 e 2.3 representam a configuração dos campos elétrico e magnético em um ressoador cilíndrico.

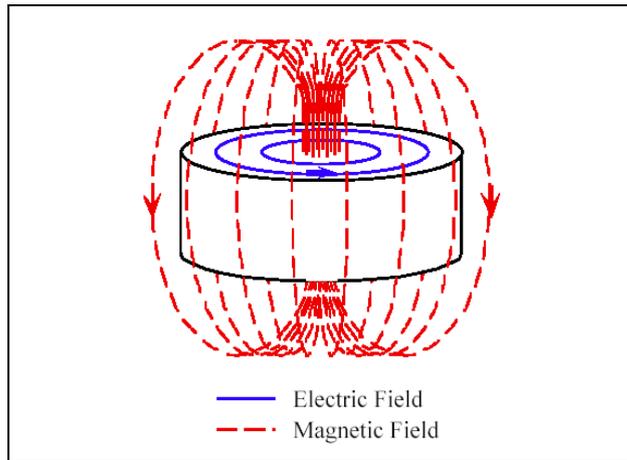


Figura 2.2 – Configuração dos campos elétrico e magnético em um RD cilíndrico para o modo eletromagnético $TE_{01\delta}$ [9].

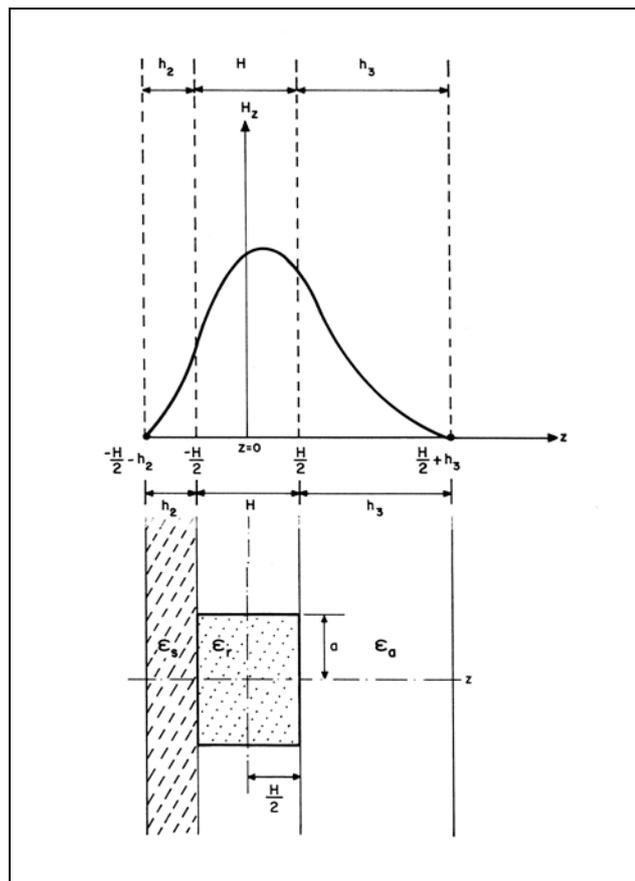


Figura 2.3 – Distribuição do campo magnético para o modo $TE_{01\delta}$ segundo a direção z para um ressonador cilíndrico numa configuração com três meios (RD, substrato dielétrico e camada de ar) [7].

No interior do cilindro dielétrico, o comprimento de onda estacionária (λ_0) se aproxima da medida do seu diâmetro (D), e assim o comprimento de onda torna-se:

$$\lambda_d = \frac{v_d}{f_0} \cong D \quad (2.2)$$

onde:

$f_0 = c/\lambda_0$ = frequência de ressonância

$c = (\mu_0 \cdot \epsilon_0)^{-1/2}$ = velocidade no espaço livre

As constantes magnéticas e dielétricas de um meio relacionam-se à permeabilidade no espaço livre (μ_0) e à permissividade no espaço livre (ϵ_0) e são denominadas de permeabilidade relativa ($\mu_r = \mu/\mu_0$) e permissividade relativa ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$), respectivamente. Para um meio dielétrico não-magnético a permeabilidade é igual a 1.

A velocidade de propagação (v_d) de uma onda eletromagnética ao adentrar no RD é inversamente proporcional à raiz quadrada da constante dielétrica, conforme pode ser observado na Equação 2.3.

$$v_d = \sqrt{\frac{1}{\mu\epsilon}} = \sqrt{\frac{1}{\mu_0\mu_r\epsilon_0\epsilon_r}} = \sqrt{\frac{1}{\mu_0\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\mu_r\epsilon_r}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (2.3)$$

Substituindo-se (2.3) em (2.2) obtemos a Equação 2.4, que relaciona a frequência de ressonância de um RD ao seu diâmetro, à velocidade no espaço livre e à constante dielétrica:

$$f_0 = \frac{c}{\lambda_d \cdot \sqrt{\epsilon_r}} \approx \frac{c}{D \cdot \sqrt{\epsilon_r}} \quad (2.4)$$

2.2 Propriedades dielétricas

Ressonadores dielétricos são construídos a partir de materiais paramagnéticos, que possuem permeabilidade magnética relativa igual a um. A análise microscópica desses materiais revela que o momento magnético de seus átomos e moléculas não estão alinhados, mas tem seus dipolos magnéticos alinhados de forma reversível, mediante à aplicação de um campo eletromagnético.

Materiais dielétricos caracterizam-se por não serem bons condutores, mas por serem polarizáveis mediante à aplicação de campos eletromagnéticos. Em escala macroscópica, as propriedades dielétricas: permissividade elétrica relativa (ϵ_r) e permeabilidade magnética relativa (μ_r) caracterizam o comportamento de um material dielétrico submetido a um campo eletromagnético e descrevem o grau de interação (absorção) dos campos eletromagnéticos em um meio.

2.2.1 Constante dielétrica

A partir da primeira equação de Maxwell, que relaciona o deslocamento (D) à densidade de carga elétrica (ρ) descrita na Equação 2.5, para materiais dielétricos em que a permeabilidade é igual a um, a constante dielétrica está relacionada ao índice de refração (n) pela Equação 2.6.

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.5)$$

$$\epsilon_r = n^2 \quad (2.6)$$

A permissividade elétrica é composta por uma parte real, denominada constante dielétrica (ϵ'_r), e uma parte imaginária, que representa as perdas dielétricas (ϵ''_r), Equação 2.7:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j \varepsilon_r''(\omega) \quad (2.7)$$

A constante dielétrica constitui uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico, enquanto que o fator de perdas é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material. Na prática a determinação fator de perdas é realizada a partir da medição do fator de qualidade, que corresponde ao inverso do fator de perdas.

A permissividade elétrica é influenciada pela polarizabilidade, esta por sua vez, se deve à soma das contribuições de polarização de cada átomo e subdividem-se em:

- eletrônica (α_e): redistribuição das cargas elétricas;
- iônica (α_i): deslocamento dos íons;
- orientação (α_o): mudança na orientação das moléculas com dipolo eletrônico permanente; e
- espacial de cargas (α_s): redistribuição das cargas livres.

Em materiais dielétricos a relação entre a frequência do campo elétrico aplicado e o valor da polarizabilidade é apresentada na Figura 2.4, onde se observa que na faixa de frequência de microondas prevalece a polarização iônica e a eletrônica.

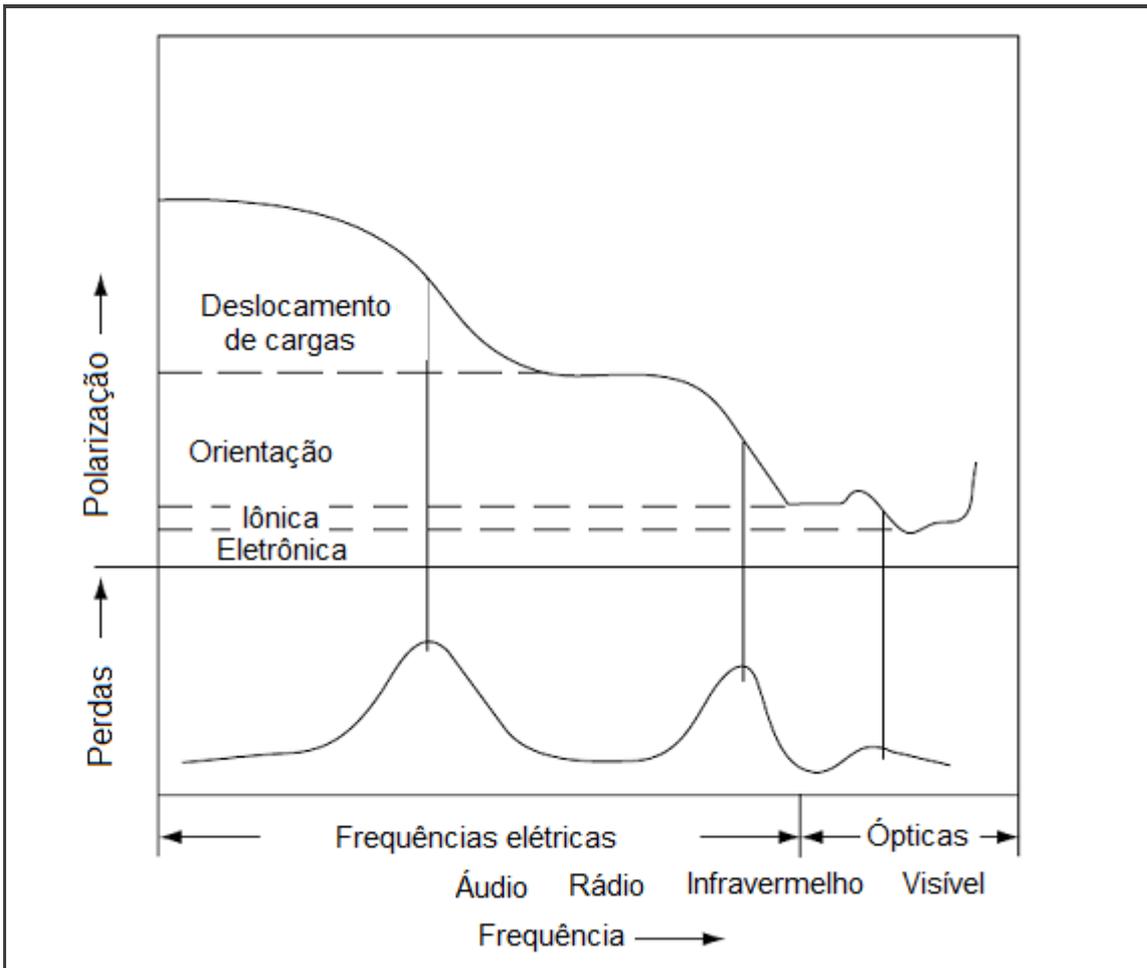


Figura 2.4 – Variação da polarizabilidade com a frequência ^[10].

Cada tipo de polarização possui tempos típicos de orientação e reorientação em resposta ao campo elétrico aplicado, esse comportamento é denominado de tempo de relaxação (inverso de frequência de relaxação).

A Equação 2.8, conhecida como equação de Clausius–Mossotti, correlaciona o valor da constante dielétrica em frequências altas à polarizabilidade total e ao volume da célula unitária^[10].

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi \cdot \alpha}{3 \cdot V_m} \quad \Rightarrow \quad \epsilon_r = \frac{3V_m + 8\pi\alpha}{3V_m - 4\pi\alpha} \quad (2.8)$$

onde:

α = polarizabilidade total e

V = volume molar (volume da célula unitária)

A constante dielétrica é influenciada por características intrínsecas do material, tais como: a composição química, a polarizabilidade dos cátions que formam o composto^[11] e a presença de octaedros de oxigênio na estrutura cristalina^[12], mas também é fortemente influenciada por características extrínsecas como impurezas e porosidade^[10, 13, 14].

A influência da porosidade nas cerâmicas sinterizadas sobre o valor da constante dielétrica pode ser corrigida utilizando-se a Equação 2.9^[10].

$$\epsilon'_r = \epsilon_r \left(1 - \frac{3 \cdot P(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \right) \quad (2.9)$$

onde:

ϵ'_r = constante dielétrica corrigida;

ϵ_r = constante dielétrica medida; e

P = fração de porosidade medida.

2.2.2 Fator de qualidade

O fator de qualidade (Q) é um parâmetro que quantifica a seletividade de operação em uma dada faixa de frequência de um circuito ressonante, uma importante característica que permite a redução de ruídos e interferências e representa a razão entre a energia armazenada e a potência dissipada^[7]:

$$Q = \omega_0 \frac{E}{P_d} \quad (2.10)$$

onde:

$\omega_0 = 2\pi f_0$ = frequência angular de ressonância;
 E = energia média armazenada no ressoador;
 P_d = potência dissipada por ciclo de período.

No caso do RD, o fator de qualidade é inversamente proporcional às perdas dielétricas ou tangente de perdas ($Q=1/\tan \delta$). As perdas dielétricas, por sua vez, estão relacionadas à perda de energia por dissipação e à inércia da polarização que ocorre quando um material é submetido a um campo magnético. Quando existem perdas dielétricas é necessário considerar além da parte real da constante dielétrica (ϵ') que representa a capacidade do dielétrico armazenar energia, a existência de uma parte imaginária (ϵ'') que representa o fator de perdas do dielétrico.

As perdas dielétricas ($\tan \delta$) relacionam-se com as características microestruturais e podem ser classificadas como:

- (i) intrínsecas – devido à existência de assimetria na rede cristalina e;
- (ii) extrínsecas – devido à existência de fase secundária, porosidade, defeitos ou aumento do tamanho de grão.

As perdas dielétricas na faixa de frequência de microondas são freqüentemente associadas à desordem na distribuição da energia potencial no cristal; quando os íons distribuem-se de forma desordenada interrompem o arranjo periódico das cargas, e o desbalanceamento das cargas na rede cristalina provoca um aumento das perdas dielétricas^[15]. O fator de qualidade é afetado pela forma com que os octaedros se interconectam, quanto maior a área de contato maior o Q ^[16].

2.2.3 Coeficiente térmico

O coeficiente de variação da frequência de ressonância em função da temperatura (τ_f) ou simplesmente coeficiente térmico é obtido derivando a Equação 2.4 em relação à temperatura, gerando então a Equação 2.11, que relaciona o coeficiente térmico da frequência de ressonância ao coeficiente de

temperatura da constante dielétrica e ao coeficiente de dilatação linear do material dielétrico:

Então:

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{1}{D \cdot \sqrt{\epsilon_r}} \cdot \frac{\partial c}{\partial T} - \left(\frac{c}{D^2 \sqrt{\epsilon_r}} \right) \cdot \frac{\partial D}{\partial T} - \left(\frac{c}{2 \cdot D \cdot \epsilon_r \cdot \sqrt{\epsilon_r}} \right) \cdot \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}$$

Como:

$$\frac{\partial(c)}{\partial T} = 0$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = - \frac{c}{D \cdot \sqrt{\epsilon_r}} \left[\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{2 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right]$$

Mas:

$$\frac{c}{D \cdot \sqrt{\epsilon_r}} = f_0$$

Então:

$$\frac{\frac{\partial f_0}{\partial T}}{f_0} = - \left[\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{2 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right]$$

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\Delta D}{D} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \alpha_L = \text{coeficiente térmico de dilatação térmico}$$

Onde:

$$\frac{\frac{\partial f_0}{\partial T}}{f_0} = \frac{\Delta f_0}{f_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \tau_f = \text{coeficiente térmico da frequência de ressonância;}$$

do material;

$$\frac{1}{\varepsilon_r} \cdot \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} = \frac{\Delta \varepsilon_r}{\varepsilon_r} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \tau_{\varepsilon_r} = \text{coeficiente térmico da constante dielétrica do material.}$$

Então:

$$\tau_f = - \left(\alpha_L + \frac{\tau_{\varepsilon_r}}{2} \right) \quad (2.11)$$

O coeficiente térmico é representado como um fator de sensibilidade geralmente expresso em ppm/°C (partes por milhão por graus Celsius). Para materiais cerâmicos dielétricos o coeficiente de dilatação térmica é da ordem de 10 ppm/°C^[10].

2.3 Características da microestrutura do RD

A microestrutura resulta da combinação entre a composição química e os parâmetros de processamento utilizados. Pode ser caracterizada quanto ao tipo de estrutura cristalina, à quantidade de fases cristalinas, à quantidade e ao tamanho de grãos e à existência de defeitos (como contorno de grão, soluções sólidas e poros).

As características das microestruturais das cerâmicas para uso como RDs em microondas têm forte impacto nas suas propriedades. A obtenção de compostos cerâmicos com as propriedades dielétricas desejadas requer controle dos fatores que exercem influência direta na formação da sua microestrutura^[17], estes fatores podem ser reunidos em três grupos: composição, porosidade, processamento e microestrutura, que são discutidos a seguir.

2.3.1 Composição química

Num RD as características químicas (pureza química, quantidade e tipos de elementos químicos) e físicas (forma e distribuição de tamanho de partículas no pó, estrutura cristalina) da matéria-prima utilizada na fabricação das cerâmicas têm influência direta sobre as características e, conseqüentemente, nas propriedades em microondas. O controle das características químicas e físicas dos pós precursores permite os ajustes das propriedades dielétricas da cerâmica obtida após o processamento^[17-19].

A existência de impurezas químicas, provenientes da matéria-prima utilizada ou incorporada na cerâmica durante o processamento, pode gerar defeitos na estrutura cristalina como: soluções sólidas, contornos de grão, desordenamento na orientação dos cristais, deslocamentos e vacâncias^[9], que provocam a redução do fator de qualidade do RD.

A adição de dopantes altera a polarizabilidade e tem influência direta sobre o valor da constante dielétrica. Uma quantidade excessiva de dopantes pode originar a formação de fases cristalinas e contornos de grãos na microestrutura do material e reduzir o valor do fator de qualidade de um RD^[20-21], pois as imperfeições alteram a interação dos fônons na rede cristalina^[22-24].

O tamanho de grão tem forte influência na cinética de sinterização, portanto o controle do tamanho médio de grão e da sua distribuição permite controlar a microestrutura e, por conseqüência, as propriedades dielétricas^[25].

2.3.2 Porosidade

A densificação do material é geralmente obtida por meio da sinterização no estado sólido. Este procedimento é adotado para minimizar a quantidade de segundas fases (inclusive poros), que podem influenciar as propriedades dielétricas do RD. Na sinterização, diversos fatores, tais como: temperatura e

tempo de sinterização, taxa de aquecimento e de resfriamento a partir da temperatura de sinterização e a atmosfera de sinterização, têm influência direta sobre a microestrutura da cerâmica obtida e, conseqüentemente, sobre as propriedades dielétricas^[17-19, 26].

O valor da constante dielétrica é afetado, além do tipo e quantidade de compostos cristalinos, também pela densidade e pela existência de fases cristalinas secundárias, incluindo poros. A porosidade se comporta como uma segunda fase com constante dielétrica diferente reduzindo o fator de qualidade de um RD^[27] e o aumento de tamanho de poros provoca também um aumento das perdas dielétricas^[26, 28,29]. A Figura 2.5 mostra a influência da quantidade de poros (densidade) nas propriedades de RDs de Ba₂Ti₉O₂₀.

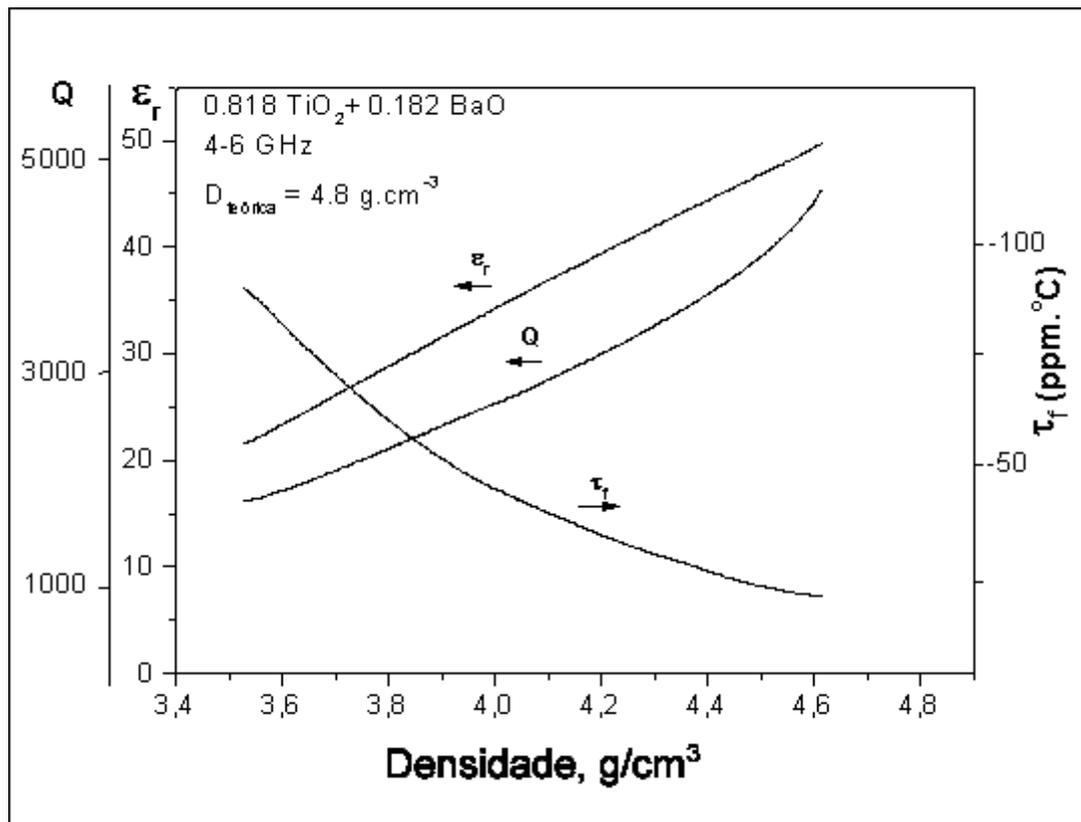


Figura 2.5 – Efeito da densidade nas propriedades dielétricas de um RD de Ba₂Ti₉O₂₀^[30].

2.3.3 Estrutura cristalina

Na faixa de frequência de microondas o valor da permissividade elétrica é influenciado por sua estrutura cristalina^[31]. O tipo de empacotamento e de arranjos periódicos na estrutura cristalina tem forte influência sobre as propriedades dielétricas. O fator de qualidade é afetado, no caso de estruturas cristalinas do tipo perovskita, pela forma com que os octaedros se interconectam, quanto maior a área de contato maior o valor do fator de qualidade^[16]. As distorções na simetria das estruturas cristalinas influenciam as perdas dielétricas^[15] e, também, o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura. Estas distorções ocorrem em função da variação do volume da célula unitária (geralmente afetadas pelos tipos de elementos químicos componentes e formação de soluções sólidas)^[32, 33], que afetam os modos de vibração da rede cristalina^[34]. O coeficiente de temperatura é inversamente proporcional à distorção do octaedro e estas são provocadas pela alteração dos comprimentos das ligações no octaedro, entre os íons metálicos (cátions) e os íons de oxigênio (ânions)^[35].

2.3.4 As características dos pós precursores e o processamento das cerâmicas

As propriedades dielétricas de um RD são influenciadas pelas características da microestrutura e, estas por sua vez, são fortemente influenciadas pelas características físicas dos pós iniciais e pelos parâmetros utilizados no processamento das cerâmicas. Em cada etapa do processamento existe a possibilidade de que impurezas e heterogeneidades sejam incorporadas às cerâmicas e venham a provocar alterações no desenvolvimento da microestrutura. Portanto, o controle dos parâmetros do processamento permite controlar as características microestruturais, assegurar a confiabilidade nas características das cerâmicas finais e de minimizar a variabilidade de suas propriedades^[36]. A adição de dopantes durante o processamento das

cerâmicas pode influenciar a cinética e a termodinâmica da sinterização e promover alterações nas propriedades dielétricas da cerâmica^[19, 22, 37].

A fabricação de RD é geralmente feita a partir de pós cerâmicos para a formação de compostos sólidos, e a técnica de processamento mais utilizada é a sinterização via fase sólida. A seguir são descritas as principais etapas de processamento^[17, 18].

a) Mistura dos pós dos componentes iniciais

A mistura dos pós dos componentes iniciais visa otimizar a homogeneidade química e física destes componentes. Em misturas realizadas em moinho de bolas, diversos parâmetros influenciam nesta etapa do processamento, tais como: tipo de processo de mistura (seco ou úmido), a quantidade de pó e de líquido utilizado, quantidade/peso de esferas, viscosidade do líquido, tempo de processo e rotação do moinho. Durante a secagem, quando o líquido evapora, os aglomerados previamente eliminados na etapa de mistura em moinho de bolas, podem se formar novamente. No entanto, durante a etapa de compactação eles tendem a ser destruídos.

b) Conformação por prensagem

A conformação por prensagem consiste na compactação dos pós. Durante a prensagem, deseja-se que a força aplicada na superfície seja transmitida e distribuída para o interior da peça. A prensagem uniaxial tem demonstrado dificuldade em se obter uma homogeneização no empacotamento de partículas. No entanto, a prensagem isostática visa melhorar esta homogeneização. Na obtenção de compactados de amostras cerâmicas têm sido utilizadas as prensagens uniaxial e isostática para as conformações^[29]. A não-uniformidade no empacotamento das partículas pode provocar a existência de regiões densas e regiões porosas.

c) Sinterização das cerâmicas

É um tratamento térmico que visa a densificação do material. Diversos parâmetros têm influência direta no resultado final da sinterização, tais como: forma, tamanho e distribuição de tamanho de partículas do pós iniciais, grau de pureza química da matéria prima, atmosfera, tempo e temperatura, taxas de aquecimento e de resfriamento. A temperatura de sinterização é um parâmetro importante de processamento que permite aumentar a densificação do material, promovendo um aumento no valor da constante dielétrica^[38]. A redução da temperatura de sinterização pode ser obtida com adição de compostos químicos com cátions dopantes^[39], que aumentam a taxa de densificação da cerâmica. A sinterização no estado sólido utiliza valores de temperatura na faixa entre 50 e 75% da temperatura de fusão, nesse processo as partículas dos pós não se fundem, mas se unem de forma a reduzir a porosidade, promovendo a densificação do material por meio da difusão atômica no estado sólido.

2.4 Ressonadores dielétricos – um panorama atual

Muitas pesquisas têm investigado compostos cerâmicos dielétricos que possibilitem o aperfeiçoamento das propriedades dielétricas de RDs que atendam a demanda tecnológica pela miniaturização, a redução de custos e o aperfeiçoamento do desempenho deste componente^[10, 36, 40, 41].

Na década de 60, pesquisas sobre o dióxido de titânio (TiO_2) indicaram que, apesar do valor alto da constante dielétrica, esse material não possuía estabilidade térmica, ou seja, os valores do coeficiente térmico variavam muito com a temperatura^[2,3]. Na década de 70, um avanço nas pesquisas foi obtido com RDs fabricados a partir de tetratitanato de bário (BaTi_4O_9)^[4] e de nanotitanato de bário ($\text{BaTi}_9\text{O}_{20}$)^[5]. Estes materiais, quando comparados ao TiO_2 , apresentam valores do fator de qualidade maiores e de estabilidade térmica melhores. A seguir foram desenvolvidos RDs do composto $\text{Zr}_x\text{Sn}_y(\text{TiO}_2)_z$,

com valores de coeficiente térmico inferiores a $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[6]. Atualmente a literatura relata resultados de pesquisas sobre inúmeros materiais utilizados como RDs^[10,36,40,41]. A Tabela 2.1 sumariza os valores de propriedades dielétricas dos materiais utilizados comercialmente^[41].

A análise dos dados apresentados na Tabela 2.1 revela que para as aplicações que requerem constante dielétrica menor ou igual a 40 vários materiais da Tabela 2.1 estão disponíveis no mercado. Porém, nenhum dos RDs apresenta todas as propriedades dielétricas suficientemente superiores para dominar o mercado comercial. A busca por materiais com constante dielétrica maior que 75 esbarra na interdependência das propriedades dielétricas, uma vez que a obtenção de cerâmicas com constante dielétrica alta requer a existência de polarização atômica, o que invariavelmente aumenta a perda dielétrica e a variação da constante dielétrica com a temperatura^[41].

Tabela 2.1 – Propriedades dielétricas de ressoadores cerâmicos dielétricos disponíveis comercialmente^[41].

Materials	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/ $^\circ\text{C}$)
MgTiO ₃ -CaTiO ₃	21	56,000	0-6
Ba(Sn,Mg,Ta)O ₃	24	240,000	0-6
Ba(Mg,Ta,Sb)O ₃	24	350,000	0-6
Ba(Zr,Zn,Ta)O ₃	30	180,000	0-6
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀	38	55,000	4
(Zr,Sn)TiO ₄	38	60,000	0-6
CaTiO ₃ -NdAlO ₃	43	47,000	0-6
Ba(Sm,Nd) ₂ Ti ₄ O ₁₂	80	10,000	0-6
(Ba,Pb)Nd ₂ Ti ₄ O ₁₂	92	5000	0-6
(Ba,Pb)(Nd,Bi) ₂ Ti ₄ O ₁₂	110	2500	0-6

A constatação de que investigações detalhadas ainda são necessárias para desvendar a correlação entre as propriedades dielétricas, as ligações químicas, as vibrações da rede e os arranjos cristalinos de octaedros e tetraedros é apresentada como conclusão no livro “Dielectric Materials for Wireless

Communication”^[10], onde o autor examina as propriedades dielétricas de mais de dois mil compostos cerâmicos e conclui que:

- 60 % dos materiais são compostos por metais alcalinos terrosos como bário (Ba), estrôncio (Sr), cálcio (Ca) e magnésio (Mg);
- 46 % dos materiais são titanatos;
- 40 % dos materiais contêm elementos do grupo terras raras;
- 39 % dos materiais contêm tântalatos e niobatos;
- a maioria dos compostos tem estrutura cristalina tipo perovskita, onde as assimetrias da estrutura cristalina afetam as propriedades dielétricas;
- a maioria dos compostos que apresentam valores pequenos de perdas dielétricas possuem estruturas cristalinas nas quais os átomos assumem a configuração de octaedros ou tetraedros.

2.4.1 Compostos cerâmicos do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂

As investigações de cerâmicas dielétricas para aplicação como RDs buscam identificar as influências da composição química e das características da microestrutura nas propriedades dielétricas. Trabalhos recentes indicam a família de cerâmicas à base de nióbio como um material interessante para aplicações em microondas^[19, 38, 42-44]. Estas cerâmicas são sinterizadas em temperaturas entre 1000 e 1400 °C. Os valores da constante dielétrica variam entre 17 e 45 e do coeficiente de variação da frequência de ressonância em função da temperatura (τ_f) entre -75 e +22 ppm/°C.

Em compostos do tipo M²⁺Nb₂O₆, a constante dielétrica é proporcional à polarizabilidade iônica do cátion M²⁺. O valor da polarizabilidade está associado à facilidade com a qual pode ser distorcida a densidade eletrônica de um átomo neutro^[45].

O fator de qualidade é afetado por fatores extrínsecos ao material como: impurezas químicas, tamanho de grãos e quantidade de poros. Um fator

intrínseco que influencia o fator de qualidade é a condutividade elétrica do material, que está relacionada com o número de elétrons na camada mais externa. Quando esta camada eletrônica está completa é obtido um valor máximo do fator de qualidade. Relatos na literatura mostram que o composto $M^{2+}Nb_2O_6$ com $M=Zn$, que possui a camada 3d completa quando ocupa a posição M^{2+} , apresenta um valor maior do fator de qualidade^[44, 45].

Em compostos do tipo $M^{2+}Nb_2O_6$, a alteração no coeficiente térmico está associada às modificações na estrutura cristalina, devido à variação do volume da célula unitária provocadas por interações eletrostáticas que deformam a geometria da rede cristalina^[45].

O coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura para compostos químicos do tipo $M^{2+}Nb_2O_6$ geralmente é negativo ($-45 < \tau_f < -90$). A variação do coeficiente térmico é obtida a partir da adição de cátions dopantes (Ti^{4+} proveniente do TiO_2 , Ca^{+} proveniente do $CaTiO_3$), que permitem ajustar esse parâmetro para valores próximos de zero. Porém, esta variação geralmente é acompanhada do aumento do valor da constante dielétrica e da diminuição do valor do fator de qualidade^[44].

Para os compostos químicos do tipo $RETiNbO_6$ com $RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y$ e Yb (elementos químicos do tipo terras raras) é relatada a existência de uma correlação entre as propriedades dielétricas e o raio do elemento químico do tipo RE . Neste caso, a constante dielétrica é diretamente proporcional ao raio do elemento químico do tipo RE . Dentre esses compostos, $EuTiNbO_6$ apresenta o menor valor do coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ($5 \text{ ppm}/^{\circ}C$)^[43].

A investigação sobre o composto $(1-x)ZnNb_2O_6-(x)TiO_2$ correlaciona as propriedades dielétricas à fase cristalina do composto e relata a obtenção de τ_f igual a zero para RDs obtidos a partir da composição química $0,42ZnNb_2O_6 - 0,58TiO_2$, em que foram identificadas as fases cristalinas tipo rutilo e ixiolita ($ZnTiNb_2O_8$)^[46]. A estrutura cristalina ixiolita é formada a partir da substituição parcial dos cátions de Zn pelos cátions de Ti na columbita ($ZnNb_2O_6$). Outra

pesquisa analisa a influência do processamento do composto $0,42\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - 0,58\text{TiO}_2$ que utiliza o óxido de titânio nas fases rutilo e anatásio^[47] e relata que ϵ_r e τ_f não são afetados pela fase de TiO_2 (anatásio ou rutilo) adotada; entretanto, os valores do fator de qualidade decrescem de 29.000 para 6.000 com a utilização do rutilo e anatásio, respectivamente. A referência^[48] relata um estudo da composição $0,34\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - 0,66\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, em que é obtido o coeficiente térmico com valor igual a zero para uma temperatura de sinterização de 1080 °C, que é relativamente baixa.

A Tabela 2.2 apresenta uma síntese dos parâmetros dielétricos de alguns compostos químicos à base de nióbio relatados na literatura.

Tabela 2.2 – Parâmetros de propriedades dielétricas de alguns ressoadores dielétricos de cerâmicas com nióbio e tântalo.

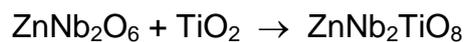
COMPOSTO	REF. BIB.	TIPO DE ESTRUTURA	SINTERIZAÇÃO (°C - h)	ϵ_r	Q	f (GHz)	τ_F (ppm/°C)
ZnNb_2O_6	[44]	columbita	1150 – 2	23,2	1343 5	6,29	-75,8
$78\%\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - 22\%\text{TiO}_2$	[19]	columbita	1200 – 2	29,59	3957	7,0	+21,7
$90\%\text{CoNb}_2\text{O}_6 - 10\%\text{CaTiO}_3$	[19]	columbita	1150 – 2	25,19	3100	7,0	+2
$\text{Zn}(\text{Nb}_{0,35}\text{Ta}_{0,65})_2\text{O}_6$	[11]	ortorrômbica	1300 – 2	28,0	5500	10 *	0
MgNb_2O_6	[45]	ortorrômbica	1300 – 2	18,42	7960	10 **	-72
$\text{MgNb}_{1,4}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_6$	[45]	ortorrômbica	1400 – 4	34,5	8130	10 **	-2
$\text{MgTa}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_6$	[45]	ortorrômbica	1450 – 4	27,9	3310	10 **	-0,7
EuTiNbO_6	[43]	-	1370 – 4	32	3254	5,3	+5
$0,42\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - 0,58\text{TiO}_2$	[46]	rutilo + ixiolita	1250 – 2	45	6000	8	0
$0,34\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - 0,66\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	[48]	rutilo + columbita	1080 – 3	43,8	3888	9	0

*artigo especifica uma faixa de frequência de ressonância (6-10 GHz), para cálculo do Q adotou-se o maior valor de frequência (10 GHz)

** frequência de ressonância não especificada.

2.5 O sistema ZnO–Nb₂O₅–TiO₂

A literatura existente sobre RDs obtidos a partir da composição 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂^[46-47] relata a realização do processamento em duas etapas: i) tratamento térmico da mistura equimolecular dos óxidos de zinco e de nióbio para obtenção do niobato de zinco (ZnNb₂O₆), na estrutura cristalina columbita e ii) a adição do óxido de titânio (nas estruturas cristalinas anatásio ou rutílio) para a transformação parcial do ZnNb₂O₆ em ZnNb₂TiO₈. Desta forma, os autores relatam o controle das quantidades destas fases nas cerâmicas sinterizadas. O niobato de zinco, obtido por estes autores^[46-48], possui estrutura cristalina do tipo columbita^[12], que com a adição de óxido de titânio se deforma e se transforma na estrutura ixiolita (ZnTiNb₂O₈). Neste caso, os átomos de titânio se encaixam na estrutura columbita sem introduzir vacâncias ($3\text{Ti}^{+4} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2 \text{Nb}^{+5}$) ou gerar tensões mecânicas na rede cristalina. A Figura 2.6 ilustra a formação da ixiolita a partir da columbita e do rutílio, segundo a reação:



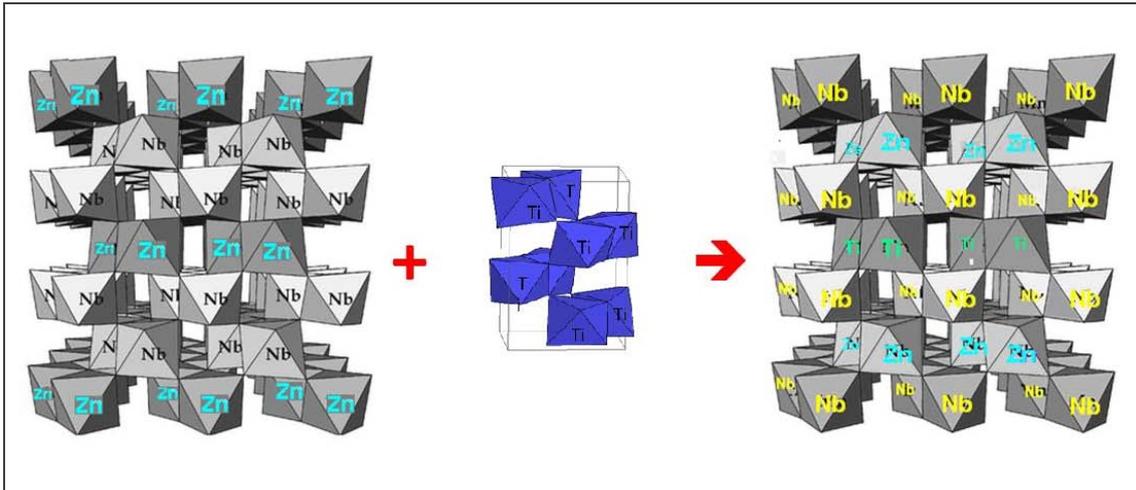


Figura 2.6 – Representação das posições ocupadas pelos átomos nas estruturas cristalinas de ZnNb_2O_6 e TiO_2 na formação do $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$.

O presente trabalho apresenta resultados da investigação de RDs cerâmicos do sistema $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, obtidos a partir do processamento cerâmico em uma única etapa (não relatado na literatura), ou seja, o tratamento térmico (sintetização e sinterização) das misturas dos pós iniciais compactados por prensagem. Buscou-se identificar a correlação entre as propriedades dielétricas e as características do composto cerâmico: composição química e física, microestrutura e os parâmetros de processamento das cerâmicas.

Neste trabalho utilizou-se o óxido de titânio com as fases cristalinas rutílio e anatásio. Ambos possuem estrutura cristalina tetragonal formada por octaedros de TiO_6 interligados; no rutílio a cadeia de octaedros está alinhada, enquanto que no anatásio a cadeia de octaedros está disposta em zig-zag, resultando em uma célula unitária com volume maior, Figura 2.7.

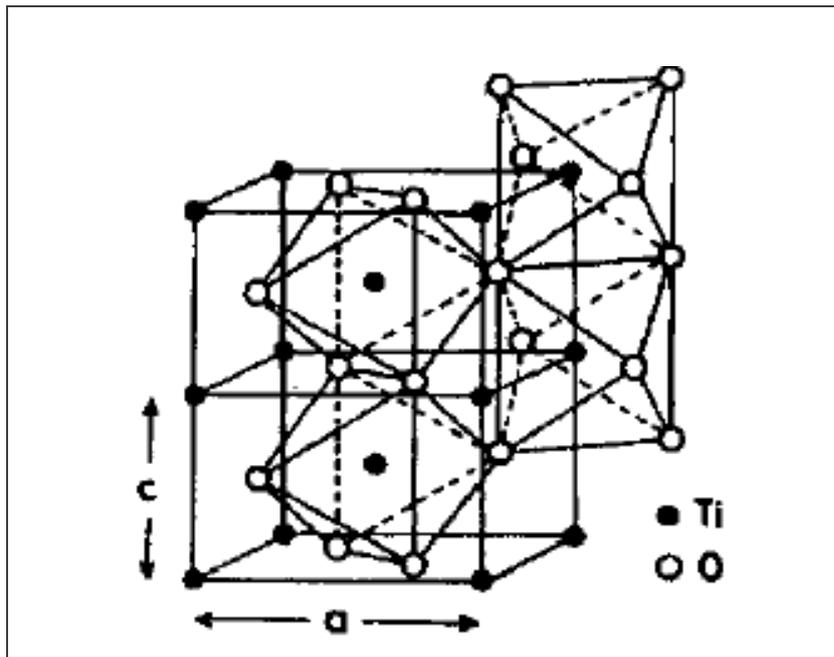


Figura 2.7 – Estrutura cristalina do TiO_2 do tipo rutílio^[40].

O niobato de zinco possui estrutura cristalina ortorrômbica (AB_2O_6) em que os cátions se distribuem estatisticamente, denominada columbita^[12], Figura 2.8. A adição gradual do óxido de titânio ao niobato de zinco provoca a deformação da estrutura cristalina e passa a existir com a fase ixiolita^[49], Figura 2.9. O limite de solubilidade de adição de óxido de titânio é de 58 % em mol, sendo que acima desta quantidade de TiO_2 adicionado a estrutura cristalina passa a do tipo rutílio^[50], Figura 2.10.

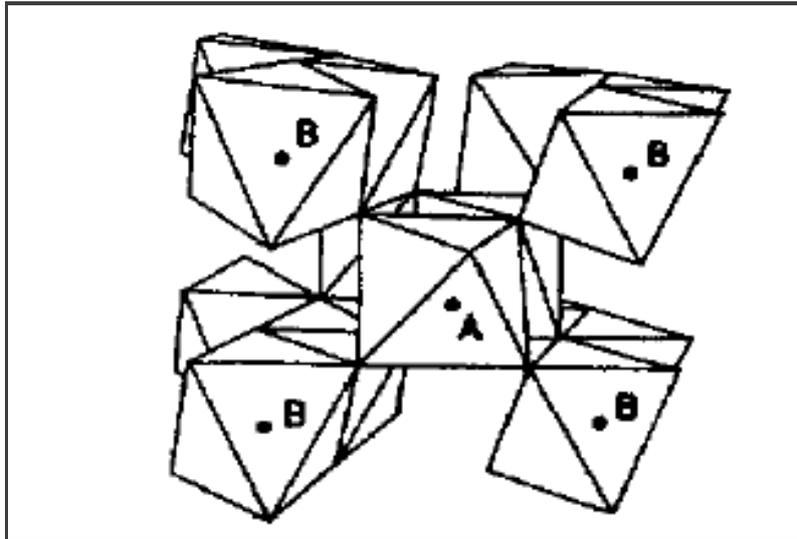


Figura 2.8 – Estrutura cristalina tipo columbita com fórmula química do tipo AB_2O_6 ^[12].

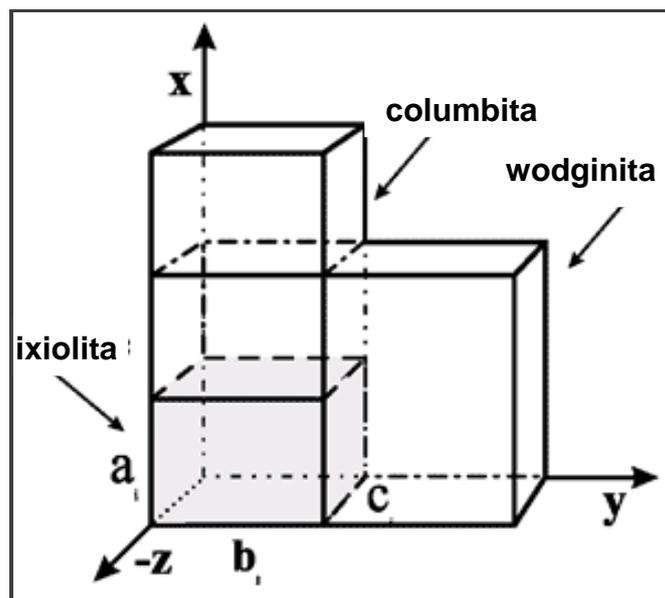


Figura 2.9 – Estrutura cristalina tipo ixiolita^[49].

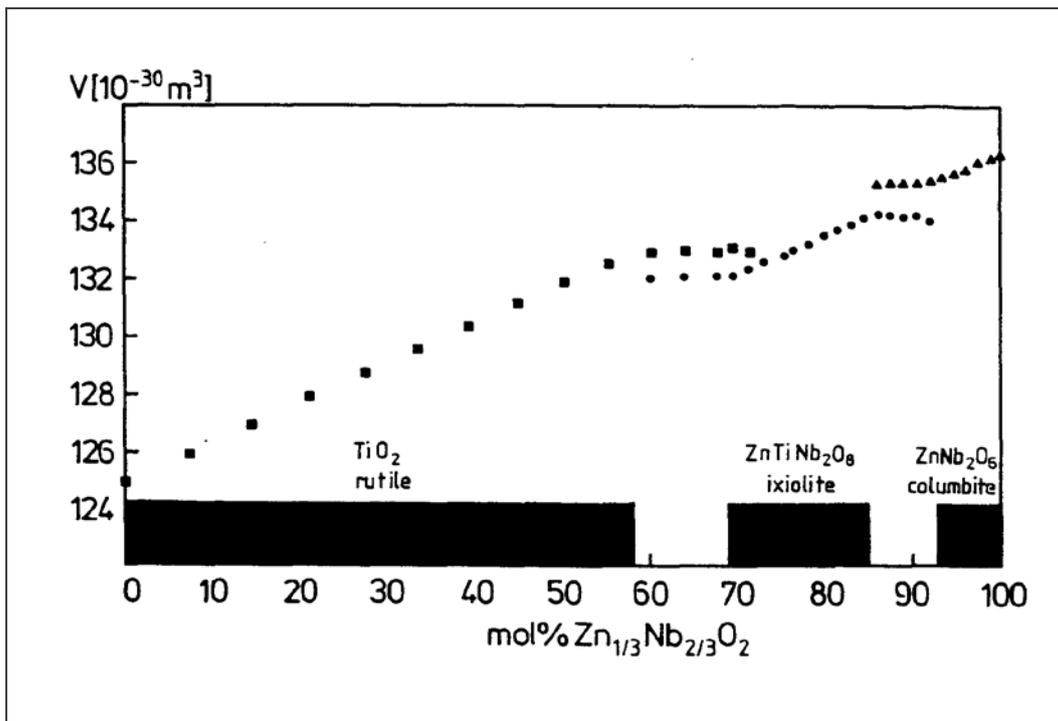


Figura 2.10 – Volume da célula unitária para o sistema $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2$ [50].

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho tem como objetivo um estudo sistemático das propriedades dielétricas e seu relacionamento com a estrutura cristalina e as características microestruturais de cerâmicas do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂, para a obtenção de RDs para uma possível aplicação como oscilador local em um satélite de comunicações do INPE, com as seguintes características:

- constante dielétrica ≥ 40 ;
- frequência de ressonância de 4 a 6 GHz;
- fator de qualidade ≥ 3000 e
- coeficiente de variação da frequência com a temperatura, com valores próximos de 0.

Neste estudo é utilizada a composição molar 0,21ZnO – 0,21Nb₂O₅ – 0,58TiO₂, relatada na literatura como capaz de fornecer cerâmicas de fases com coeficiente térmico próximo de zero^[46-48]. A sintetização das fases cristalinas de interesse e a sinterização das cerâmicas serão realizadas em apenas uma única etapa, procedimento diferente daquele adotado em trabalhos de outros pesquisadores^[46-48] que utilizaram o procedimento em 2 etapas, ou seja: i) a sintetização do composto ZnNb₂O₆ (niobato de zinco) a partir das misturas dos pós de Nb₂O₅ e ZnO (na forma de pó), com a subsequente moagem do composto sintetizado e ii) adição de TiO₂ (na forma de pó) para obter a substituição parcial dos cátions Zn²⁺ e formação da estrutura cristalina ixiolita (ZnTiNb₂O₆). A adoção, nesta investigação, do procedimento em uma única etapa (sintetização e sinterização) visa diminuir o número de etapas do processamento e, assim, diminuir a quantidade de parâmetros que podem influenciar no processamento destas cerâmicas, principalmente em relação à adição de aditivos.

Com o objetivo de observar a variação das propriedades dielétricas em microondas, foram produzidas amostras utilizando o óxido de titânio (TiO₂) nas

fases cristalinas anatásio e rutílio, cujas células unitárias possuem volumes diferentes (a célula unitária do anatásio é maior do que a do rutílio).

Também serão investigadas as influências das adições de pequenas quantidades dos aditivos óxido de cobalto (CoO) e óxido de gálio (Ga_2O_3) sobre o desempenho desses RDs. A escolha de aditivos divalente e trivalente foi baseada nos valores dos raios dos cátions Co^{4+} e Ga^{3+} similares ao do Ti^{+4} e visou minimizar as distorções geométricas na estrutura cristalina e prevenir a redução de Ti^{+4} .

Outro fator muito importante, considerado neste trabalho, foi o aproveitamento de matérias-primas brasileiras para a fabricação destes ressoadores, como o Nb_2O_5 .

O conjunto de experimentos adotados neste estudo visa produzir cerâmicas do sistema $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ e caracterizá-las quanto às fases cristalinas presentes, microestrutura e propriedades dielétricas de interesse para a aplicação como ressoadores dielétricos em microondas^[7, 29].

Os experimentos foram realizados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE), onde também foi realizada a caracterização das microestruturas e das fases cristalinas. Os experimentos para a determinação dos parâmetros das propriedades dielétricas em microondas foram realizados no Laboratório Associado de Plasma (LAP/INPE) e no LAS/INPE.

3.1 Descrição do experimento

Foram processados 12 conjuntos de amostras com a composição molar básica de 0,21 ZnO – 0,21 Nb_2O_5 – 0,58 TiO_2 , metade das amostras foi produzida com óxido de titânio na fase cristalina anatásio e a outra metade com a fase cristalina rutílio.

Visando avaliar o efeito dos óxidos de gálio e de cobalto como aditivos, foram confeccionadas amostras com a composição molar básica de 0,21 ZnO – 0,21 Nb₂O₅ – 0,58 TiO₂ com a adição de 0,1%; 1,0 e 2,0% de Ga₂O₃, e de 0,1% e 1,0% de CoO.

A Tabela 3.1 apresenta a composição química, a fase cristalina do óxido de titânio e os aditivos utilizados para produzir as amostras.

Tabela 3.1 – A composição química, a fase cristalina do óxido de titânio e os aditivos utilizados para produzir as amostras.

EXPERIMENTO	COMPOSIÇÃO MOLAR	FASE DO TiO ₂	ADITIVO
A	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	ANATÁSIO	-
B	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	RUTÍLIO	-
AD	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	ANATÁSIO	0,1 % Ga ₂ O ₃
D	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	RUTÍLIO	0,1 % Ga ₂ O ₃
AF	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	ANATÁSIO	1,0 % Ga ₂ O ₃
F	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	RUTÍLIO	1,0 % Ga ₂ O ₃
A2G	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	ANATÁSIO	2,0 % Ga ₂ O ₃
R2G	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	RUTÍLIO	2,0 % Ga ₂ O ₃
AE	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	ANATÁSIO	0,1 % CoO
E	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	RUTÍLIO	0,1 % CoO
G	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	ANATÁSIO	1,0 % CoO
AG	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂	RUTÍLIO	1,0 % CoO

3.1.1 Materiais utilizados

As características dos óxidos na forma de pó utilizados na produção das cerâmicas são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características químicas e físicas dos materiais utilizados.

MATERIAL	PUREZA QUÍMICA (%)	TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA (μm)	DENSIDADE (g/ml)	FABRICANTE
ZnO	98,90	0,4	5,63	Certronic
Nb ₂ O ₅	99,90	3,7	4,31	CBMM
TiO ₂ – Anatásio	99,20	0,3	4,17	Certronic
TiO ₂ – Rutílio	99,60	0,7	4,23	Certronic
CoO	99,99	44	6,40	Sigma-Aldrich
Ga ₂ O ₃	99,99	10	5,88	Sigma-Aldrich

3.1.2 Equipamentos utilizados

Os equipamentos que foram utilizados na produção e caracterização das cerâmicas são listados a seguir:

- Balança digital, marca Marte, modelo AS5500;
- Agitador Mecânico, marca Retsch, modelo S 100;
- Estufa, marca FANEM, modelo 320-SE;
- Peneira Granulométrica, marca Bertel, modelo ABTN 100;
- Prensa uniaxial de laboratório, marca Tecnat, modelo TE – 098;
- Prensa isostática, marca WIKA, modelo 83.21 (AMR/IAE/CTA);
- Forno, marca Carbolite, modelo HTF 1800;
- Câmara climática, marca Weiss, modelo WKL 100;

- Difratômetro de raios X, marca Philips, modelo PW1840;
- Difratômetro de raios X, marca Shimadzu, modelo XRD-6000 (EEL/USP);
- Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-5310;
- Gerador de varredura, marca HP, modelo 8350-B;
- Módulo de RF, marca HP, modelo 83596-B;
- Analisador de rede, marca HP, modelo 8757-D;
- Acoplador bidirecional, marca HP, modelo 772-D;
- Detector coaxial, marca HP, modelo 85025-D;
- Analisador de rede, marca Agilent, modelo 5230-C e
- Divisor de potência HP 11667-B.

3.1.3 Etapas do processamento

Com o objetivo de produzir cerâmicas densas, as amostras foram processadas pelo método convencional de misturas de pós, compactação uniaxial e isostática e sinterização via reação no estado sólido, conforme ilustrado na Figura 3.1. As etapas do processamento são descritas a seguir.

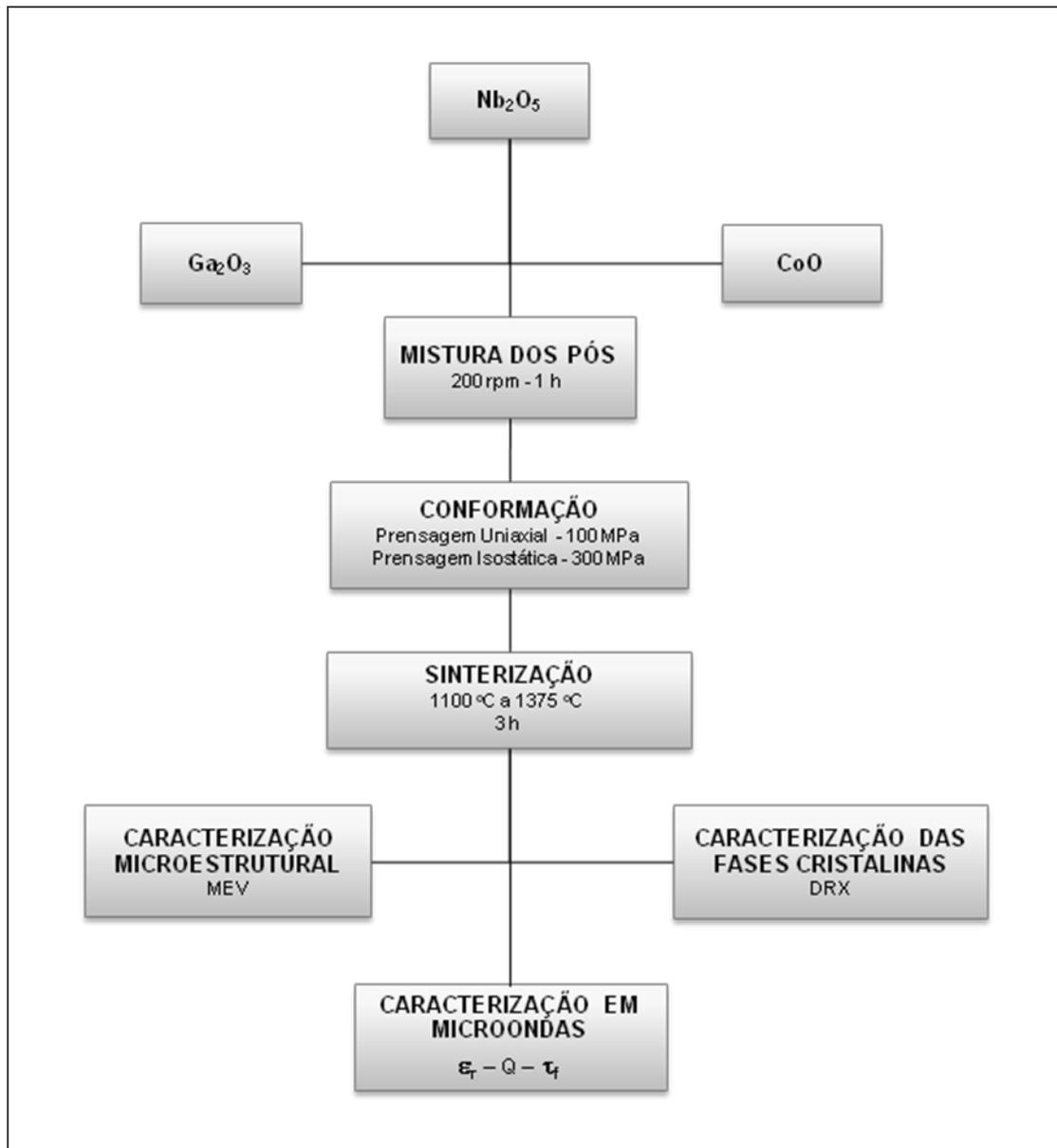


Figura 3.1 – Fluxograma com as etapas adotadas para o processamento e caracterização das cerâmicas.

3.1.3.1 Mistura dos pós precursores

Foram preparadas a partir das quantidades de pós dos óxidos de zinco, nióbio e titânio e de aditivos de forma a obter as composições molares descritas na Tabela 3.1. A mistura destes pós precursores foi homogeneizada em suspensão de álcool isopropílico (1:10), em moinho de bolas de força

centrífuga (Retsch, modelo S 100), utilizando copo e esferas de alumina com 10 mm de diâmetro (1:2,3). Foi utilizada a rotação de 200 rpm durante 1 hora, no modo de inversão, alternando o sentido do moinho a cada minuto. Segundo a recomendação do fabricante do moinho, o sistema de inversão de direção minimiza a aglomeração das partículas dos pós e aumenta a eficiência de homogeneização das partículas dos pós.

Para a secagem da mistura dos pós foi utilizada uma estufa da marca Fanem, modelo 320-SE, na temperatura de 70 °C com circulação forçada de ar. Após secos os pós foram passados em peneira de malha 100 MESH para diminuir os tamanhos dos aglomerados das partículas do pó.

3.1.3.2 Conformação das cerâmicas

Visando produzir ressoadores dielétricos na forma de disco cilíndrico a partir da mistura dos pós, as amostras foram conformadas pelo uso de uma matriz metálica com 14 mm de diâmetro; para cada amostra foi utilizada aproximadamente 2,2 g de massa, de forma a se obter uma relação altura/diâmetro da cerâmica sinterizada de aproximadamente 0,4, para evitar a influência de modos eletromagnéticos com frequências indesejáveis e espúrias^[7].

A conformação das amostras foi realizada por prensagem em duas etapas: (i) a prensagem uniaxial (Tecnat, modelo TE – 098) com valor de 200 MPa e (ii) prensagem isostática (Paul Weber, modelo KIP 100E). com valor de 300 MPa.

3.1.3.3 Sinterização das cerâmicas

Com o objetivo de obter uma densificação maior das cerâmicas, a etapa de sinterização foi realizada em um forno (Carbolite, modelo HTF 1800), em temperaturas entre 1100°C e 1350°C, durante três horas e com taxas de aquecimento e resfriamento igual a 10°C/min.

3.2 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

A identificação das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas foi realizada utilizando análises de difratogramas, obtidos por difratometria de raios X (DRX).

As análises morfológicas da microestrutura das cerâmicas sinterizadas foram realizadas em imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para avaliar o desempenho das cerâmicas como ressoadores dielétricos foram realizadas medições das propriedades dielétricas em microondas.

3.2.1 Identificação das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas dos pós precursores e das cerâmicas processadas foi realizada por meio da análise dos difratogramas obtidos pelo uso de um difratômetro de raios X, marca Shimadzu, modelo XRD-6000. Estes difratogramas foram obtidos com o difratômetro configurado com os seguintes parâmetros:

- Tubo de raios X: alvo de cobre e radiação $K_{\alpha Cu}$;
- Tensão: 40 kV; Corrente: 30 mA;
- Fenda de divergência: $0,5^{\circ}$;
- Fenda de espalhamento: $0,5^{\circ}$;
- Fenda de recepção: 0,15 mm;
- Modo de varredura: $\theta/2\theta$
- Passo angular: 0,05s;
- Tempo de exposição: 1s;
- Velocidade de varredura: $2^{\circ}/\text{min}$ e
- Intervalo de varredura: 20 a 70° .

3.2.2 Análise da microestrutura

Para a caracterização das microestruturas das cerâmicas sinterizadas foram analisadas as imagens das superfícies de fratura obtidas por MEV com um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-5310. Visando obter informações qualitativas sobre o tamanho dos grãos das cerâmicas sinterizadas e seu relacionamento com as características dos pós, os pós precursores foram submetidos à MEV, apresentados no Capítulo 4.

3.2.3 Caracterização das propriedades dielétricas em micro-ondas

Para as cerâmicas dielétricas com a função de ressoador dielétrico na faixa de microondas as propriedades dielétricas de interesse são: a constante dielétrica, o fator de qualidade e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância. Foi também determinada a faixa de frequência dos ressoadores por sintonia mecânica, dado importante para as aplicações dos RDs em circuitos de microondas.

Para a medição da frequência de ressonância dos RDs foi utilizado o método da ressonância, nas condições de transmissão para o modo $TE_{01\delta}$. Este tipo de oscilação eletromagnética ($TE_{01\delta}$) é o mais usual em telecomunicações por ser aquele que é o maior portador de energia. O RD é excitado por meio de uma sonda magnética (laço de corrente) na condição de fraco acoplamento; uma segunda sonda é utilizada como uma antena coletora da radiação emitida pelo ressoador. A identificação do modo $TE_{01\delta}$ é feita pela variação da altura da tampa da caixa de teste, de modo a selecionar o menor valor de frequência de ressonância que possui o comportamento típico de variar de forma inversamente proporcional ao espaçamento entre a tampa e o RD.

O método da ressonância permite a determinação da constante dielétrica e do fator de qualidade com boa exatidão, uma vez que a maior parte da energia em

ressonância concentra-se no interior do RD. Neste método a incerteza de medição está relacionada a:

- (i) exatidão da medição das formas geométricas do RD;
- (ii) resistência superficial das paredes da caixa de teste;
- (iii) assimetrias no arranjo experimental;
- (iv) descasamento entre as impedâncias do RD e os equipamentos externos e
- (v) imperfeições na estrutura superficial, não paralelismo perfeito entre as superfícies das amostras.

O arranjo experimental utilizado para realizar a medição da frequência de ressonância e do fator de qualidade é ilustrado na Figura 3.2.

As propriedades dielétricas do RD são determinadas com base na análise dos campos eletromagnéticos, a partir do modelamento matemático, do RD configurado como ilustrado na Figura 3.3. Nessa configuração o RD situa-se em uma estrutura de três meios: uma amostra cerâmica de constante dielétrica ϵ_r , diâmetro D e altura H ; um substrato cerâmico de constante dielétrica ϵ_s e altura h_2 ; e uma camada de ar de constante dielétrica ϵ_a ($\epsilon_a=1$) e altura h_3 . As seguintes considerações são adotadas^[51]:

- (i) o RD é analisado como um guia de onda cilíndrico de comprimento H ;
- (ii) os materiais dielétricos são isotrópicos e sem perdas;
- (iii) as superfícies da caixa de teste são condutores perfeitos e
- (iv) os campos eletromagnéticos nas regiões 5 e 6 são desprezíveis, posto que a constante dielétrica do RD tem alto valor e concentra a maior parte da energia eletromagnética.

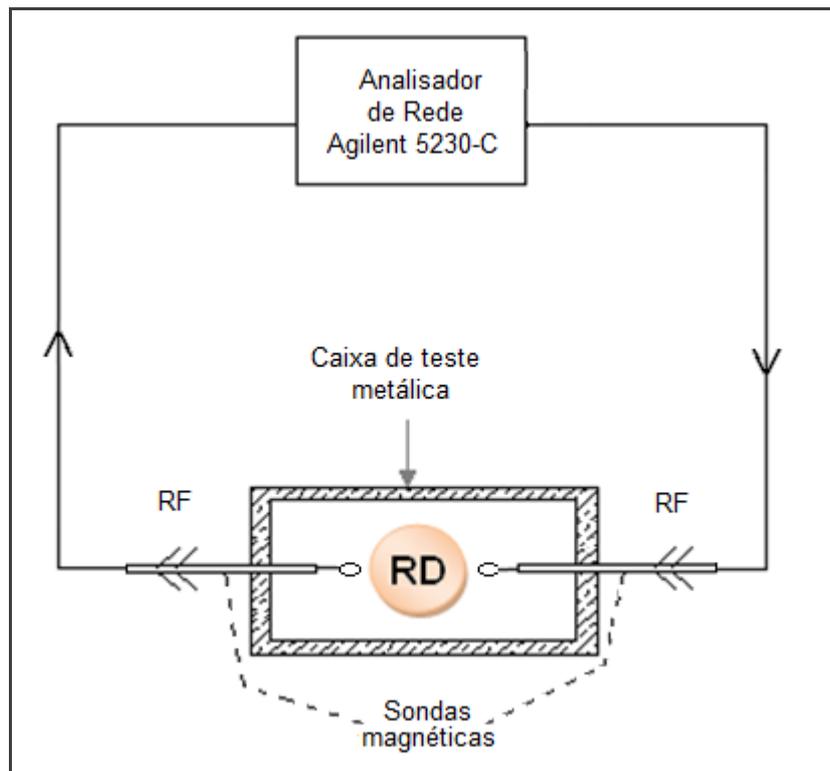


Figura 3.2 – Arranjo experimental geral utilizado para a medição da frequência de ressonância e do fator de qualidade.

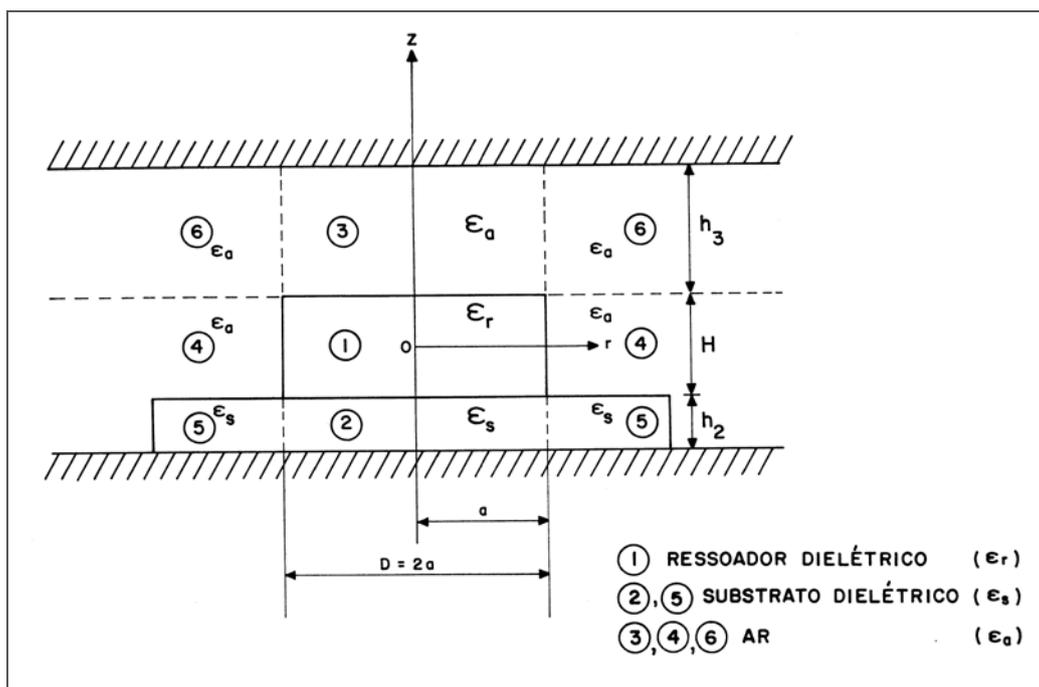


Figura 3.3 - Configuração do RD para o modelamento matemático^[7].

A metodologia particularizada para a caracterização destes parâmetros é descrita a seguir.

3.2.3.1 Constante dielétrica

Para a determinação da constante dielétrica é utilizado o método desenvolvido por Hakki e Coleman^[52]: o RD é utilizado na configuração entre placas metálicas, posicionado diretamente sobre a parte inferior da caixa de teste e a tampa da caixa é ajustada junto à superfície do RD, conforme ilustrado na Figura 3.4. Note-se que esta configuração é um caso particular da Figura 3.3, pois não há substrato ($h_2=0$) nem camada de ar ($h_3=0$); neste caso completa-se o meio comprimento de onda na direção axial ($\lambda/2$), pois as linhas de campo magnético H_z se anulam na superfície metálica, e desta forma estamos diante do modo TE_{011} ($\delta=1$).

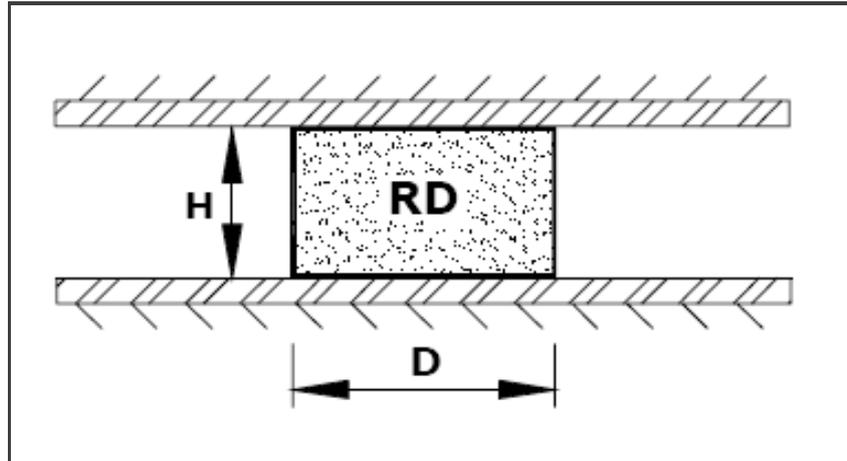


Figura 3.4 - Representação do RD entre placas metálicas paralelas^[53].

A determinação da constante dielétrica é feita a partir da Equação 3.1, que considera a condição de contorno dos campos eletromagnéticos nas interfaces radiais RD-camada de ar^[7], ou seja, a região 4 da Figura 3.3:

$$k_1 a \frac{J_0(k_1 a)}{J_1(k_1 a)} + k_4 a \frac{K_0(k_4 a)}{K_1(k_4 a)} = 0 \quad (3.1)$$

onde:

$$k_1^2 = \left(\frac{2\pi f}{c}\right)^2 \varepsilon_r - \psi^2 \quad ;$$

$$k_4^2 = \psi^2 - \left(\frac{2\pi f}{c}\right)^2 \cdot \varepsilon_a \quad ;$$

k_1 = número de onda no interior do RD;

k_4 = número de onda na região 4;

$J_0(x)$ = função de Bessel de ordem 0;

$J_1(x)$ = função de Bessel de ordem 1;

$K_0(x)$ = função de Bessel modificada de ordem 0;

$K_1(x)$ = função de Bessel modificada de ordem 1;

$\psi = \pi/H$ = constante de propagação

c = velocidade da luz;

a = raio do RD = $D/2$;
 H = altura do ressoador;
 ϵ_r = constante dielétrica do RD;
 ϵ_a = constante dielétrica do ar;
 f = frequência de ressonância.

Como se pode observar, esta equação é função dos parâmetros físicos – altura H e raio a da amostra, da frequência f e da constante dielétrica ϵ_r , que se quer determinar. Para isso, é suficiente medir a frequência de ressonância: na solução da equação 3.1, por meio de um programa computacional no aplicativo Mathematica apresentado no Anexo A, determina-se finalmente o valor de ϵ_r .

A título de ilustração, a Figura 3.5 mostra o ressoador posicionado no interior de uma caixa de teste metálica para a determinação da constante dielétrica. A função desta caixa de testes é evitar as perdas por radiação, como uma blindagem.



Figura 3.5 – Caixa de testes utilizada para a determinação da constante dielétrica.

3.2.3.2 Fator de qualidade

O fator de qualidade (Q) representa a relação entre a energia armazenada e a energia dissipada por ciclo. O fator de qualidade não carregado corresponde ao inverso das perdas dielétricas ou tangente de perdas ($\tan \delta$). Na ausência de quaisquer efeitos de carregamento causados por circuitos externos o fator de qualidade é chamado de descarregado ou não carregado (Q_0). A Equação 3.2 apresenta do fator de qualidade carregado (Q_c), onde são considerados Q_0 e o fator de qualidade devido à influência do circuito externo (Q_{ext}) que é conectado ao RD para a medida do fator de qualidade.

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_{ext}} \quad (3.2)$$

A relação entre o Q_0 e o Q_{ext} é denominada de coeficiente de acoplamento (β) (Equação 3.3), o qual mede a eficiência com que a energia armazenada no ressonador é acoplada a uma carga externa e por ela dissipada:

$$\beta = \frac{Q_0}{Q_{ext}} \quad (3.3)$$

A Equação 3.4 correlaciona Q_c e Q_0 , por meio do coeficiente de acoplamento (β) entre o ressonador e o circuito externo de microondas. Observa-se que, na condição do acoplamento fraco, ou seja, quando $\beta \cong 0$, tem-se que $Q_0 \cong Q_c$.

$$Q_0 = Q_c \cdot (1 + \beta) \quad (3.4)$$

Para medição do fator de qualidade carregado, a amostra é inserida no interior da caixa metálica entre dois discos de substrato isolante (poliestireno), que tem a função evitar as perdas por condução nas superfícies metálicas^[54], Figura 3.6.

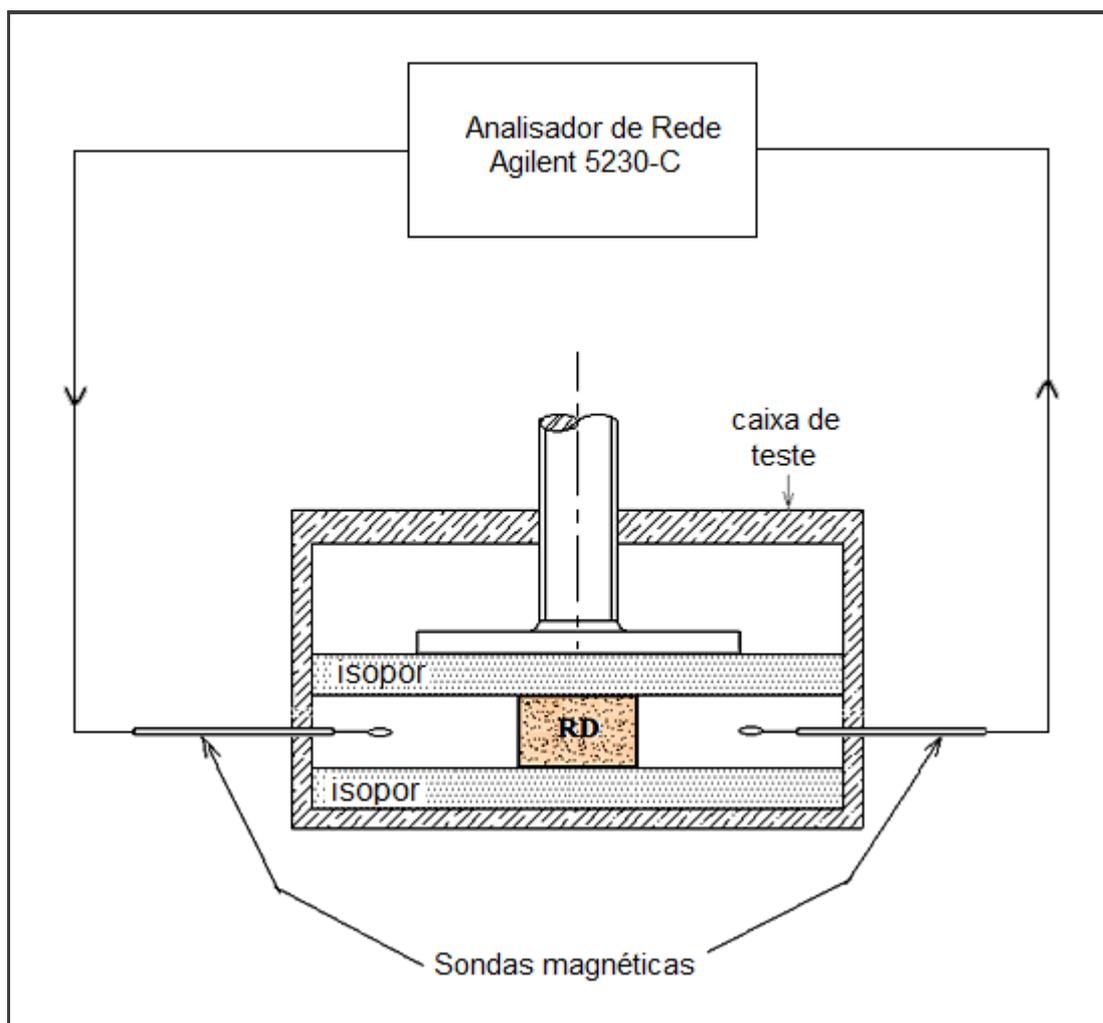


Figura 3.6 – Arranjo experimental para medição do fator de qualidade^[53].

A medição é realizada no modo de transmissão, são inseridas duas sondas elétricas, uma com a função de fornecer alimentação e outra para monitorar o modo ressonante de operação do RD. Os coeficientes de acoplamento são resultado da influência destas duas sondas (β_1 e β_2), Equação 3.5. Quando as sondas são posicionadas de forma simétrica ao RD, considera-se que o acoplamento por parte de ambas tem a mesma magnitude, Equação 3.6. Assim,

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 \quad (3.5)$$

$$\beta_1 = \beta_2 \implies \beta = 2\beta_1 \quad (3.6)$$

Os coeficientes de acoplamento, por sua vez, relacionam-se com a magnitude do coeficiente de reflexão S_{21} por:

$$S_{21}(f_0) = \frac{\beta}{1+\beta} \quad (3.7)$$

Usualmente a magnitude S_{21} é expressa em decibéis (dB) e neste caso é denominada de perda de inserção (PI). Como S_{21} é menor que a unidade, PI é um número negativo. Assim, para calcular S_{21} a partir de PI, usa-se a seguinte expressão:

$$20 \log S_{21}(f_0) = \text{PI(dB)} \quad (3.8)$$

Finalmente, uma vez conhecido o acoplamento, determina-se o Q não-carregado (Q_0) a partir das equações 3.6, 3.7 e 3.8:

$$Q_0 = Q_c(1 + \beta) = \frac{Q_c}{1 - S_{21}} \quad (3.9)$$

O Q carregado (Q_c) é medido pela relação entre a frequência central (f_0) e a diferença das frequências (f_1 e f_2) situadas na faixa em que a potência se reduz a metade, ou seja, nos pontos de -3 dB, conforme indicado nas Figuras 3.7 e 3.8. Assim o fator de qualidade carregado é determinado pela Equação 3.10, a qual advém da teoria de circuitos^[55, 56].

$$Q_c = \frac{(f_2 - f_1)}{f_0} \quad (3.10)$$

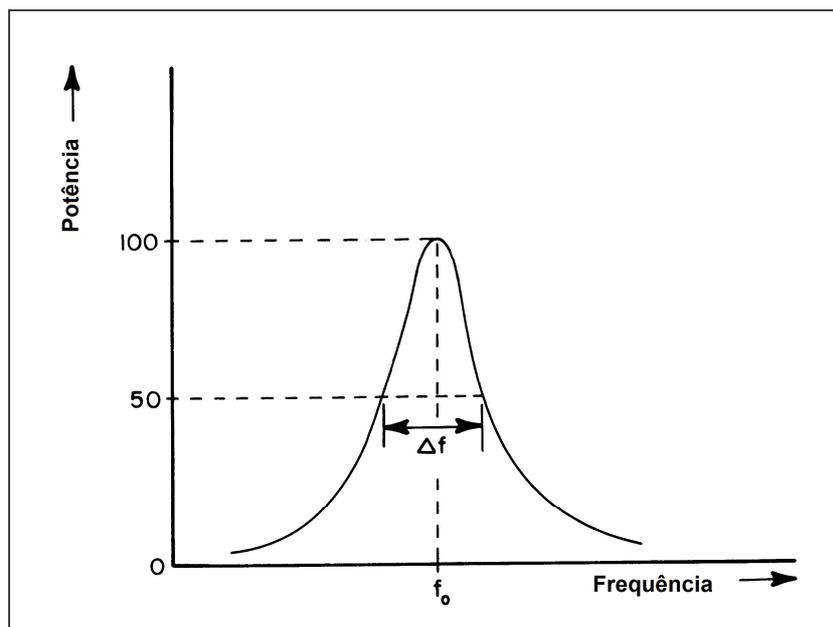


Figura 3.7 – Curva ilustrativa de ressonância de um ressoador⁴⁷.

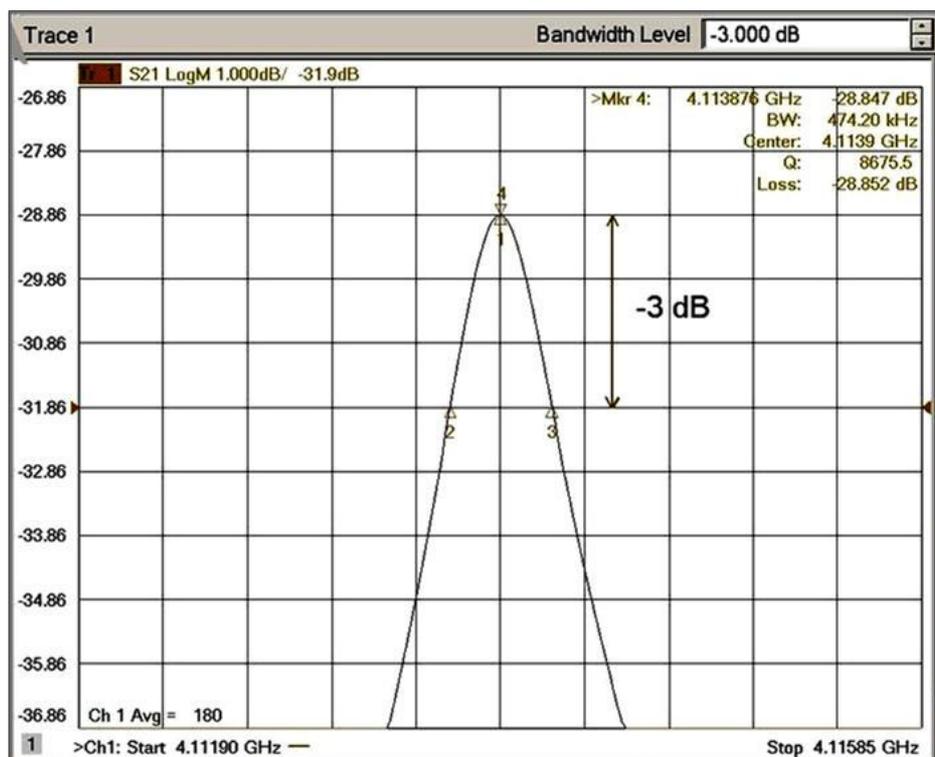


Figura 3.8 – Curva de ressonância de um RD obtida no analisador de rede.

3.2.3.3 Coeficiente térmico

Para a determinação do coeficiente térmico foi utilizado o arranjo experimental ilustrado na Figura 3.9, na qual a medição foi realizada com o ressoador acondicionado no interior da caixa de teste na configuração entre placas metálicas paralelas, Figura 3.4. Com a caixa de teste no interior da câmara térmica programável, Figura 3.10, a variação da frequência de ressonância foi monitorada na faixa de temperaturas entre -20°C e +50°C, em intervalos de 10 °C. Para o cálculo do coeficiente térmico (τ_f) foi utilizada a Equação 3.11.

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \cdot \frac{\Delta f}{\Delta T} \quad (3.11)$$

onde

f_i = valor da frequência inicial;

$\Delta f = f_f - f_i$ = diferença entre o valor da frequência final e a frequência inicial;

$\Delta T = T_f - T_i$ = diferença entre o valor da temperatura final e a frequência inicial.

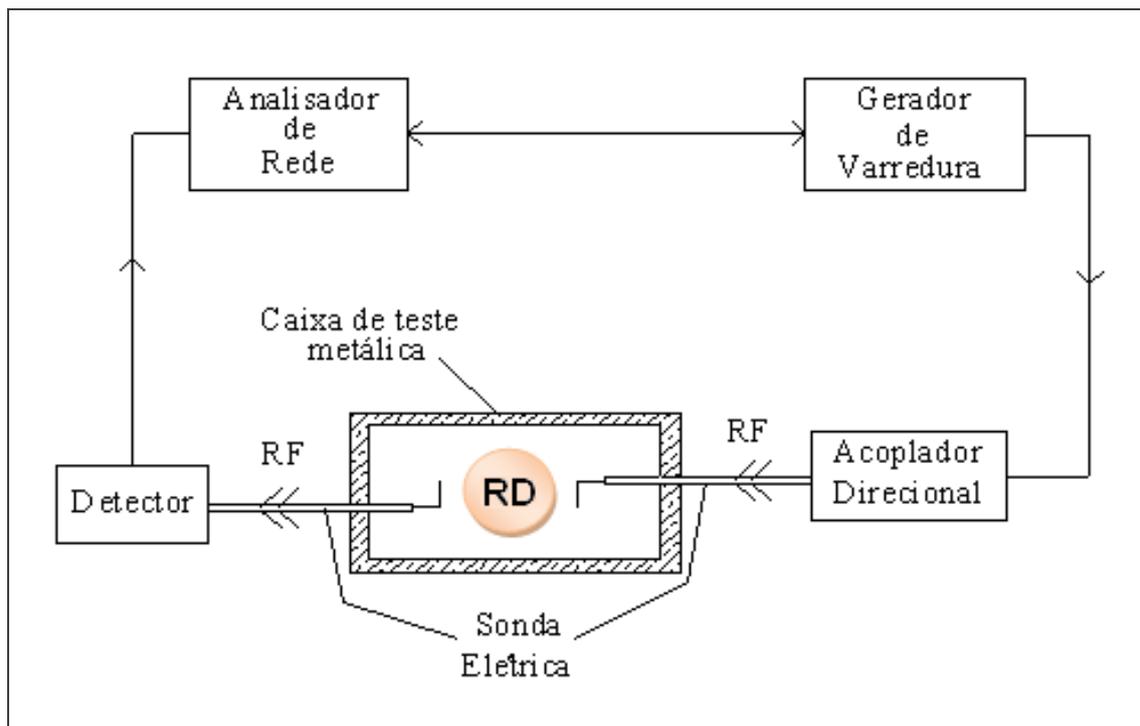


Figura 3.9 – Arranjo experimental para medição do coeficiente térmico da frequência de ressonância⁷.



Figura 3.10 – Montagem de experimento em câmara térmica para a medição do coeficiente térmico da frequência de ressonância.

3.2.3.4 Faixa de sintonia

A aplicação prática dos RDs em circuitos de microondas requer o ajuste fino da frequência de oscilação. Neste trabalho foi realizada a medição da faixa de sintonia dos RDs obtidos e os valores obtidos experimentalmente foram comparados aos valores teóricos obtidos por dois modelos teóricos.

A determinação experimental da faixa de sintonia é realizada a partir da medição da frequência de ressonância, que pode ser sintonizada em uma dada faixa de frequência que varia em função da distância entre um disco condutor

superior e o topo do RD. Esse disco sintonizador perturba os campos eletromagnéticos e modifica a sua frequência de ressonância. Esta sintonia mecânica da frequência de ressonância define a faixa de utilização do RD.

Para a medição da faixa frequência de ressonância é utilizada a configuração ilustrada nas Figuras 3.11 e 3.12. O RD é posicionado no interior da caixa de testes sobre um substrato de alumina e acoplado magneticamente a uma microlinha de transmissão em fita, gravada no substrato por processos de microeletrônica. Esta configuração é utilizada na prática para aplicações em filtros e osciladores.

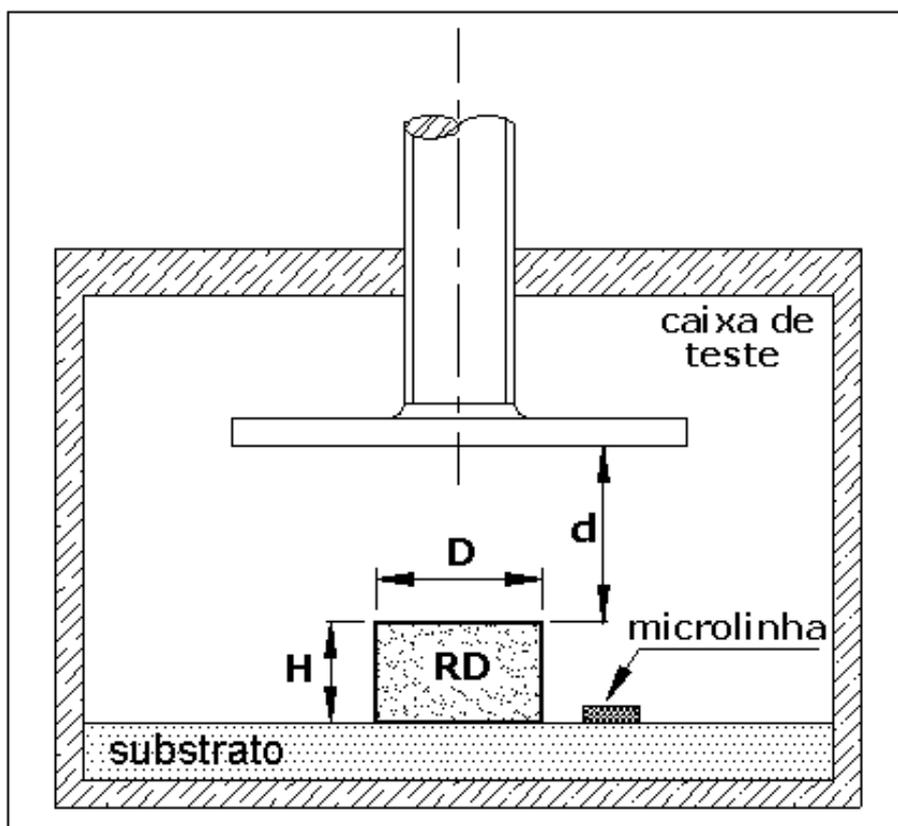


Figura 3.11 – Arranjo experimental para medição da faixa de sintonia do RD⁷.



Figura 3.12 – Arranjo experimental para medição da faixa de sintonia do RD.

Para a determinação teórica da faixa de sintonia são considerados os parâmetros físicos do RD (altura, diâmetro e constante dielétrica) e das condições de contorno (ar, amostra dielétrica, substrato dielétrico, paredes condutoras). Dois diferentes modelos matemáticos denominados “modelo RES” e “modelo POSP” [7] foram utilizados para o cálculo da faixa de sintonia dos RDs. Para os dois modelos são utilizadas as Equações 3.1 e 3.12. A Equação 3.12 provém das condições de contorno das equações dos campos elétricos e magnéticos nas diversas fronteiras[7]:

$$\psi H = \tan^{-1} \frac{\alpha_2}{\psi \tanh \alpha_2 h_2} + \tan^{-1} \frac{\alpha_3}{\psi \tanh \alpha_3 h_3} \quad (3.12)$$

onde ψ é a constante de propagação axial no interior do RD e no modo $TE_{01\delta}$ está relacionada com o número δ como $\beta = \delta\pi/H$; e d é a distância entre o RD e o plano condutor superior.

O “modelo RES” considera que para as regiões do substrato (2) e da camada de ar (3) conforme a Figura 3.3, as respectivas constantes dielétricas são muito menores que ϵ_r e, por isso, os campos eletromagnéticos são evanescentes. As constantes de atenuação são designadas α_s e α_a conforme a região:

$$\alpha_s^2 = \left(\frac{2\pi f}{c}\right)^2 (\epsilon_r - \epsilon_s) - \psi^2 \quad (3.13)$$

$$\alpha_a^2 = \left(\frac{2\pi f}{c}\right)^2 (\epsilon_r - \epsilon_a) - \psi^2 \quad (3.14)$$

Em particular, no modelo POSP as regiões imediatamente abaixo e acima do RD (respectivamente, substrato dielétrico e camada de ar e as regiões 2 e 3 da Figura 3.3) são consideradas como guias de ondas que operam abaixo da condição de corte, ou seja, as componentes do campo magnético axial são iguais a zero nas interfaces correspondentes. De acordo com esta condição, as correspondentes constantes de atenuação resultam em:

$$\alpha_s^2 = \left(\frac{2,405}{a}\right)^2 - \left(\frac{2\pi f}{c}\right)^2 \epsilon_s \quad (3.15)$$

$$\alpha_a^2 = \left(\frac{2,405}{a}\right)^2 - \left(\frac{2\pi f}{c}\right)^2 \epsilon_a \quad (3.16)$$

A resolução das equações conforme o modelo adotado é efetuada por método iterativo com o auxílio de um programa de computador^[7], descrito no Anexo B e Anexo C.

Para os dois modelos matemáticos, à medida que o disco condutor sintonizador da caixa de teste se afasta do topo do RD, os campos

eletromagnéticos que foram desprezados (regiões 6 da Figura 3.3) se tornam mais intensos e, por isso, provocam um erro maior nos valores calculados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos pós precursores utilizados na fabricação das cerâmicas

4.1.1 Óxido de Zinco

As imagens obtidas por MEV do óxido de zinco apresentam as características deste pó em relação à forma e tamanho de partículas e ao estado de aglomeração/agregação das partículas, Figura 4.1. Nestas imagens observa-se a condição de aglomeração e agregação das partículas.

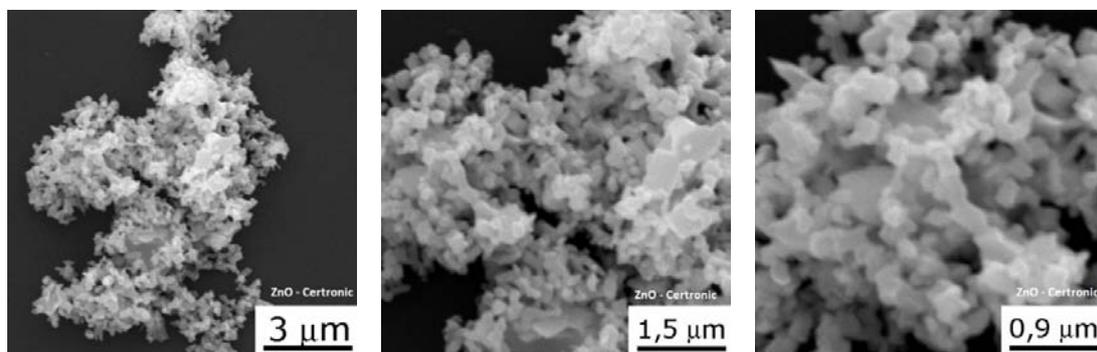


Figura 4.1 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de zinco.

As características da estrutura cristalina do óxido de zinco são apresentadas na Figura 4.2.

Summary Collection Code 94002

Struct.formula Zn O

Space Group P 63 m c(186)

Unit Cell 3.2489(1) 3.2489(1) 5.2049(3) 90 90 120

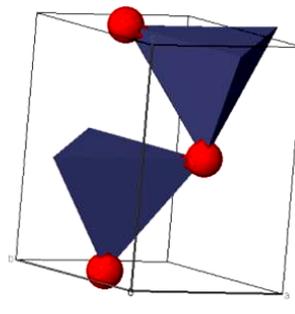
Cell Volume 47.58 Å³ Formula Units per Cell 2

Temperature 293.00 K (default) Pressure 0.101325 MPa (default)

PDF-numbers 01-070-8070 R-value 0.026

Remark [High Quality Data](#)

[Export CIF File](#)



Yoshio, K.; Onodera, A.; Satoh, H.; Sakagami, N.; Yamashita, H.

Crystal structure of ZnO:Li at 293K and 19K by X-ray diffraction

Ferroelectrics (2001) 264, p133-p138

P 63 m c
a=3,249Å
b=3,249Å
c=5,205Å
α=90,0°
β=90,0°
γ=120,0°

[CSD Editor](#)

Standardized Crystal Structure Data

Cell Parameters 3.2489 3.2489 5.2049 90.000 90.000 120.000

Volume 47.58 Formula Units per Cell 2 Calc. Dens. 5.68

Space Group P 63 m c(186) Pearson Symbol hP4

Crystal System hexagonal Crystal Class 6mm Laue Class 6/mmm

Wyckoff Sequence b2

Axis Ratios a/b 1.0000 b/c 0.6242 c/a 1.6020

Transformation Method Tidy

Transformation Info

Remark

EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	U	SOF
Zn	1	+2.00	2b	0.3333	0.6667	0.3815	0.0087	
O	1	-2.00	2b	0.3333	0.6667	0.0000	0.0086	

Figura 4.2 – Resumo dos dados do óxido de zinco constantes do banco de dados do ICSD.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios X do óxido de zinco e do padrão de difração de raios X cadastrado com o código PDF 01-070-8070 no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Observa-se que a largura dos picos de difração do óxido de zinco do fabricante Certronic é maior, o que denota que este material possui uma maior quantidade de partícula com tamanhos na escala nanométrica.

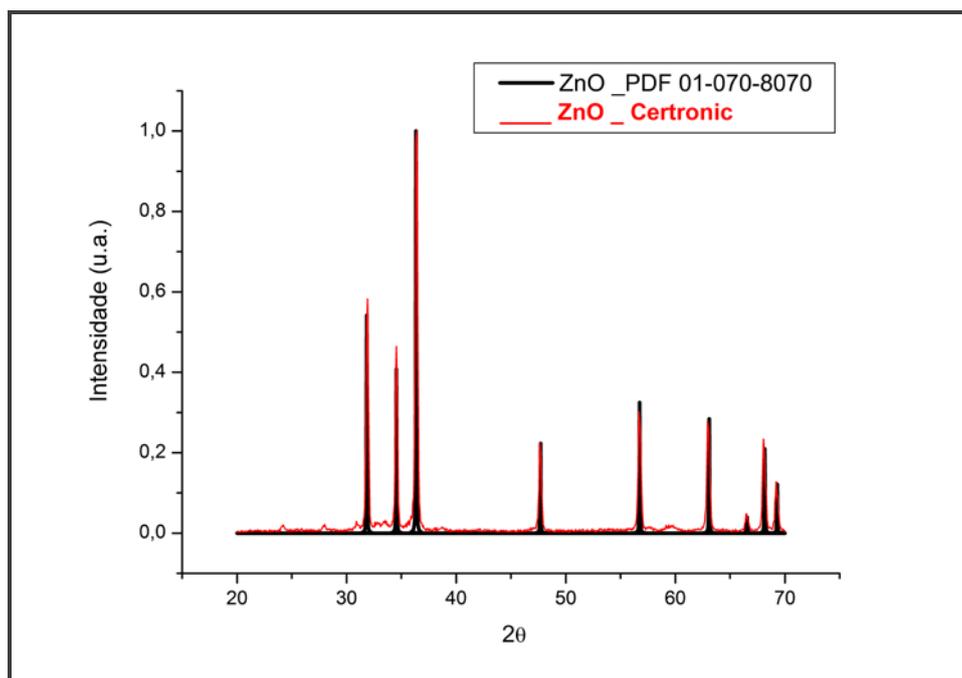


Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do óxido de zinco utilizado neste trabalho e da ficha PDF 01-070-8070.

4.1.2 Óxido de Nióbio

As imagens obtidas por MEV do pó do óxido de nióbio mostram o formato e a distribuição de tamanho de partículas e de aglomerados no Nb_2O_5 , Figura 4.4.

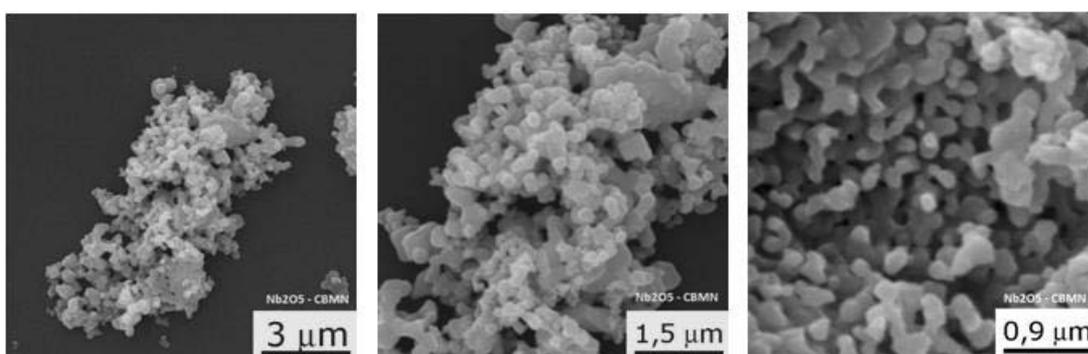


Figura 4.4 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de nióbio.

As características da estrutura cristalina do óxido de nióbio são apresentadas na Figura 4.5.

The image shows a screenshot of the ICSD database entry for Nb₂O₅. The interface is divided into several sections:

- Summary:** Contains key data points:
 - Struct formula: Nb₂O₅
 - Space Group: C 1 2/m 1(12)
 - Unit Cell: 28.51 3.83 17.48 90. 120.8 90.
 - Cell Volume: 1639.50 Å³
 - Formula Units per Cell: 16
 - Temperature: 293.00 K (default)
 - Pressure: 0.101325 MPa (default)
 - PDF-numbers: 01-074-0298 20-804
 - R-value: 0.092
- 3D Model:** A ball-and-stick model of the Nb₂O₅ crystal structure, showing niobium atoms in blue and oxygen atoms in red.
- Published Crystal Structure Data:** A detailed table of crystallographic parameters:

Cell Parameters	28.51 3.83 17.48 90. 120.8 90.				
Volume	1639.50	Formula Units per Cell	16	Calc. Dens.	4.31
Space Group	C 1 2/m 1(12)	Pearson Symbol	mS112	Meas. Dens.	
Crystal System	monoclinic	Crystal Class	2/m	Laue Class	2/m
Wyckoff Sequence	i28	Structure Type			
Axis Ratios	a/b 7.4439	b/c 0.2191	c/a 0.6131		

Figura 4.5 – Resumo dos dados do óxido de nióbio obtido no banco de dados do ICSD.

A Figura 4.6 apresenta o difratograma de raios X do óxido de nióbio e do padrão de difração de raios X cadastrado com o código PDF 01-074-0298 20-804 no banco de dados ICSD. Observa-se que a largura de alguns picos de difração do óxido de nióbio utilizado neste trabalho é maior, indicando que este material possui uma maior quantidade de partícula com tamanhos na escala nanométrica. A diferença de intensidade dos picos de difração indica que existe diferença na orientação preferencial dos cristais dos materiais analisados. Observa-se ainda que o difratograma de raios X do pó de óxido de nióbio do fabricante CBMM apresenta picos de difração que não foram possíveis de serem relacionados às estruturas cristalinas indexadas no ICSD.

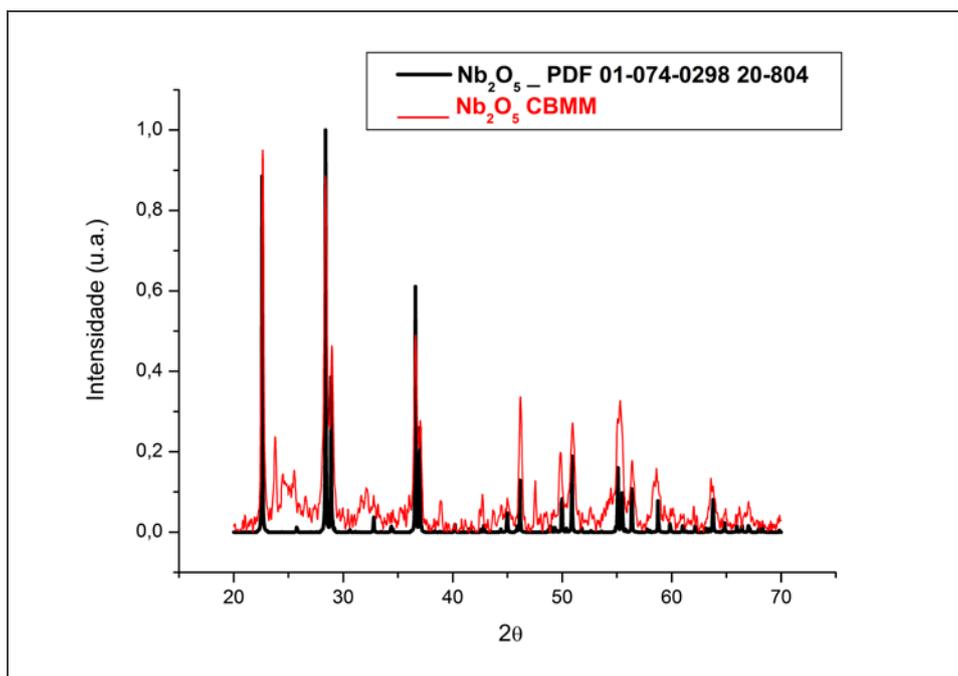


Figura 4.6 – Difratoigramas de raios X do pó do óxido de nióbio utilizado neste trabalho e da ficha PDF 01-074-0298 20-804.

4.1.3 Óxido de Titânio – Fase cristalina Anatásio

A observação das micrografias eletrônicas de varredura do óxido de titânio na fase anatásio apresenta o formato e tamanho de partículas e de aglomerados/agregados das partículas segundo a Figura 4.7.

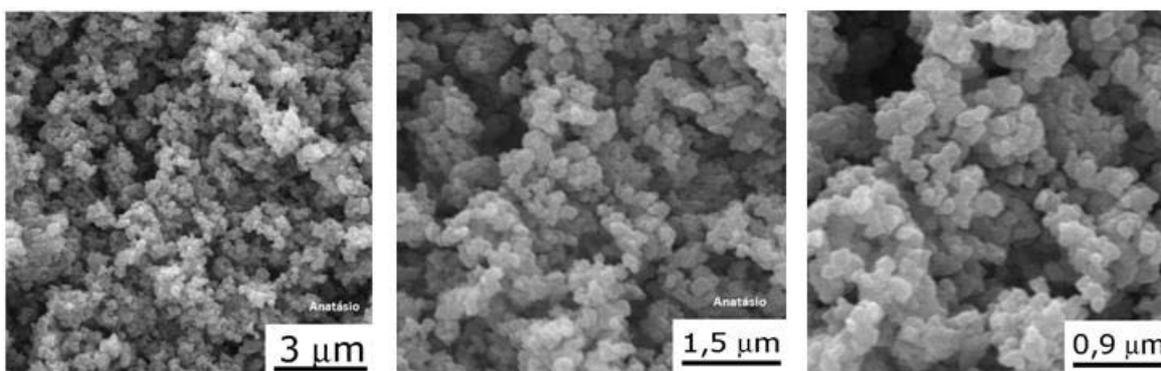


Figura 4.7 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de titânio na fase cristalina anatásio.

As características da estrutura cristalina do óxido de titânio na fase cristalina anatásio são apresentadas na Figura 4.8.

Summary Collection Code 9852

Struct. formula: TiO₂
 Space Group: I 41/a m d S(141)
 Unit Cell: 3.7842(13) 3.7842(13) 9.5146(15) 90. 90. 90.
 Cell Volume: 136.25 Å³ Formula Units per Cell: 4
 Temperature: 298.00 K Pressure: 0.101325 MPa (default)
 PDF-numbers: 01-071-1166 21-1272 R-value: 0.023

Author: Horn, M.; Schwerdtfeger, C.F.; Meagher, E.P.
 Title of Article: Refinement of the structure of anatase at several temperatures
 Reference: Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, -
 0 Warnings / 1 Comments

Remark: [High Quality Data](#)

[Export CIF File](#) MyBaseFileName

Published Crystal Structure Data

Cell Parameters: 3.7842(13) 3.7842(13) 9.5146(15) 90. 90. 90.
 Volume: 136.25 Formula Units per Cell: 4 Calc. Dens.: 3.89
 Space Group: I 41/a m d S(141) Pearson Symbol: tI12 Meas. Dens.:
 Crystal System: tetragonal Crystal Class: 4/mmm Laue Class: 4/mmm
 Wyckoff Sequence: e a Structure Type: TiO2(tI12)
 Axis Ratios: a/b: 1.0000 b/c: 0.3977 c/a: 2.5143

Remark:

EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	B	SOF	H
Ti	1	+4.00	4a	0	0	0	0.39(6)		
O	1	-2.00	8e	0	0	0.2081(2)	0.61(9)		

Figura 4.8 – Resumo dos dados do óxido de titânio na fase cristalina anatásio obtido no banco de dados do ICSD.

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de raios X do pó do óxido de titânio na fase anatásio e do padrão de difração de raios X cadastrado com o código PDF 01-071-1166 21-1272 no banco de dados ICSD. Observa-se que existe similaridade entre a largura dos picos de difração e coincidência das posições dos picos de difração em ambos os difratogramas. A diferença de intensidade dos picos de difração demonstra que existe diferença na orientação preferencial dos cristais dos materiais analisados.

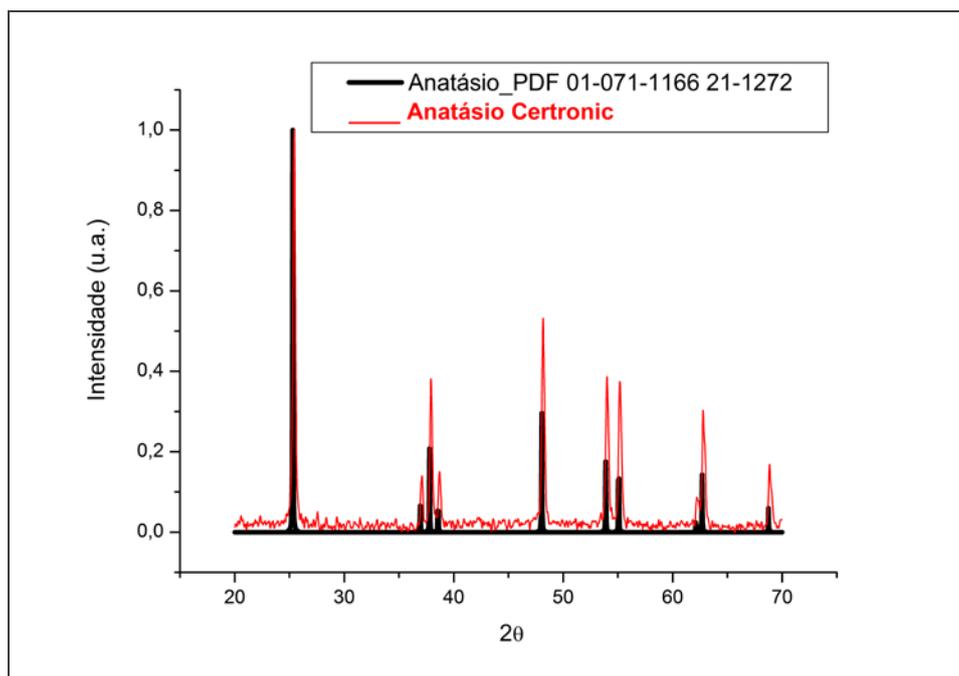


Figura 4.9 – Difractogramas de raios X do pó do óxido de titânio na fase anatásio utilizado neste trabalho e da ficha PDF 01-071-1166 21-1272.

4.1.4 Óxido de Titânio – Fase cristalina Rutílio

A observação das imagens obtidas por MEV do pó do óxido de titânio na fase cristalina rutílio apresenta o formato e tamanho de partículas e de aglomerados/agregados das partículas segundo a Figura 4.10.

As características da estrutura cristalina do óxido de titânio na fase rutílio são apresentadas na Figura 4.11.

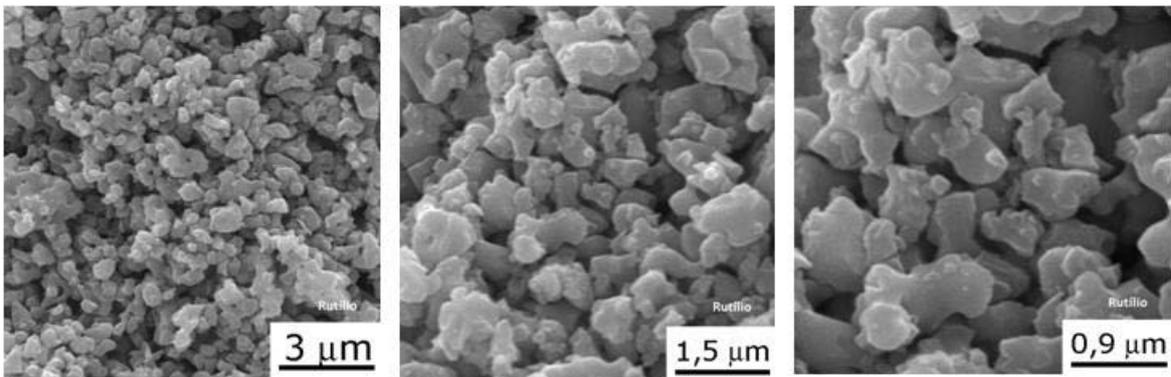


Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV do pó de óxido de titânio na fase cristalina rutilio.

Summary Collection Code 93097

Struct. formula: TiO2
 Space Group: P 42/m n m(136)
 Unit Cell: 4.593(2) 4.593(2) 2.961(1) 90 90 90
 Cell Volume: 62.46 Å³ Formula Units per Cell: 2
 Temperature: 293.00 K (default) Pressure: 0.101325 MPa (default)
 PDF-numbers: 01-070-7347 21-1276 R-value: 0.032

Remark: High Quality Data

[Export CIF File](#) MyBaseFileName

Ballirano, P.; Caminiti, R.
 Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data
 Journal of Applied Crystallography (2001) 34, p757-p762

P 42/m n m(136)
 a=4,593 Å
 b=4,593 Å
 c=2,961 Å
 α=90,0°
 β=90,0°
 γ=90,0°

[ICSD Editor](#)

▼ **Published Crystal Structure Data**

Cell Parameters: 4.593(2) 4.593(2) 2.961(1) 90 90 90

Volume	62.46	Formula Units per Cell	2	Calc. Dens.	4.25
Space Group	P 42/m n m(136)	Pearson Symbol	tP6	Meas. Dens.	
Crystal System	tetragonal	Crystal Class	4/mmm	Laue Class	4/mmm
Wyckoff Sequence	f a	Structure Type	TiO2(tP6)		
Axis Ratios	a/b 1.0000	b/c 1.5512	c/a 0.6447		

Remark:

EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	B	SOF	H
Ti	1	+4.00	2a	0.	0.	0.	0.50(0)		
O	1	-2.00	4f	0.30493(0)	0.30493(0)	0.	0.56(0)		

Figura 4.11 – Resumo dos dados do óxido de titânio na fase rutilio obtido no banco de dados do ICSD.

Os difratogramas de raios X do pó do óxido de titânio na fase cristalina rutilio utilizado neste trabalho e do padrão difratométrico cadastrado com o código PDF 01-070-7347 21-1276 no banco de dados ICSD, são mostrados na Figura

4.12. Observa-se que a largura de alguns picos de difração do material utilizado são maiores, indicando que este material possui uma maior quantidade de partícula com tamanhos na escala nanométrica.

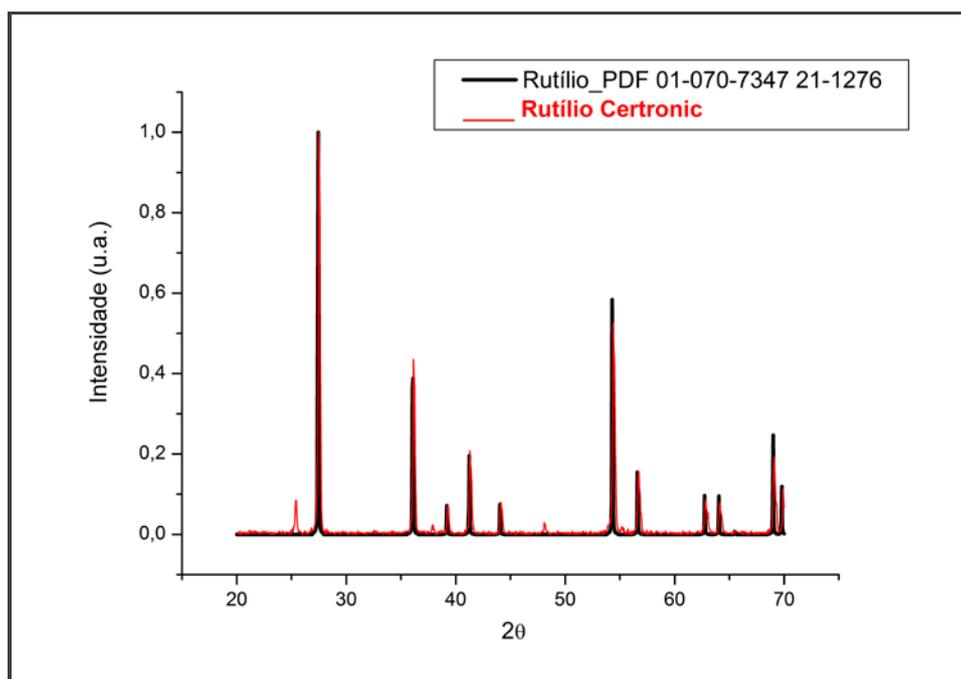


Figura 4.12 – Difratograma dos óxidos de titânio rutilo utilizado neste trabalho e da ficha PDF 01-070-7347 21-1276.

4.2 Caracterização da microestrutura, identificação das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas e propriedades dielétricas dos ressoadores dielétricos em micro-ondas

Os parâmetros de processamento de pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização foram selecionados a partir de resultados de experimentos preliminares. Nestes experimentos foi avaliada a capacidade das cerâmicas ressoarem na faixa de frequência estabelecida neste trabalho, ou seja, 4 a 6 GHz.

4.2.1 Experimento A – com TiO₂ na estrutura cristalina anatásio

A Tabela 4.1 sintetiza as principais características das cerâmicas e parâmetros de sinterização adotados para a execução do Experimento A. A Figura 4.13 apresenta uma fotografia das cerâmicas sinterizadas.

Tabela 4.1 – Resumo das características das cerâmicas e parâmetros de sinterização do experimento A.

Composição química	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂		
Fase do TiO₂	Anatásio		
Fabricante dos óxidos	Certronic		
Temperatura/Tempo de sinterização	1100 °C / 3h	1200 °C / 3h	1250 °C / 3h
Amostras caracterizadas	A19	A17	A15

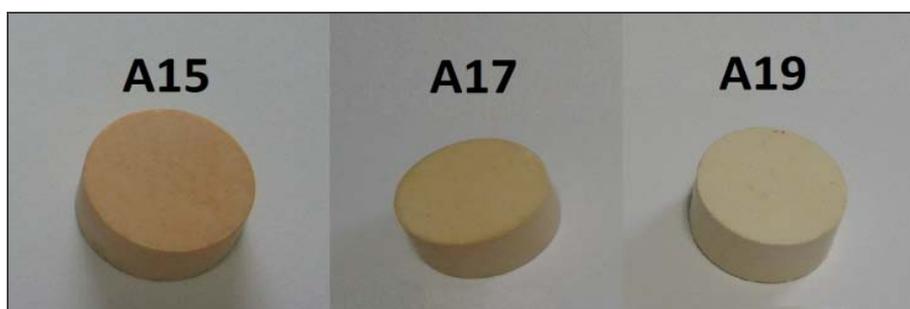


Figura 4.13 – Cerâmicas sinterizadas resultantes do Experimento A.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de retração linear e densidade das cerâmicas obtidas no Experimento A. A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes. Para a determinação da densidade relativa considerou-se o valor da densidade teórica dos compostos. Pode ser observado que as cerâmicas apresentam uma variação muito pequena na retração linear com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores de

densidade relativa são altos e não caracterizam cerâmicas densas. Observa-se que nas temperaturas de sinterização de 1200 e 1250 °C os valores de densidade relativa são praticamente iguais.

Tabela 4.2 – Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento A.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear ($R_L \pm 0,01$) (%)	Densidade Aparente ($D_A \pm 0,0002$) (g/cm ³)	Densidade Relativa ($D_R \pm 0,02$) (%)	Porosidade Relativa ($P_R \pm 0,02$) (%)
A19	1100	13,34	4,0967	94,34	5,66
A17	1200	13,39	4,0896	94,17	5,83
A15	1250	13,90	4,1593	95,78	4,22

* Densidade de $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2 = 4,3427 \text{ g/cm}^3$
Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam as imagens obtidas por MEV das cerâmicas sinterizadas resultantes do Experimento A, sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1200 e 1250 °C, respectivamente. Observa-se, nas microestruturas das cerâmicas, um aumento dos tamanhos de grãos em função da temperatura de sinterização, que é coerente com a literatura.

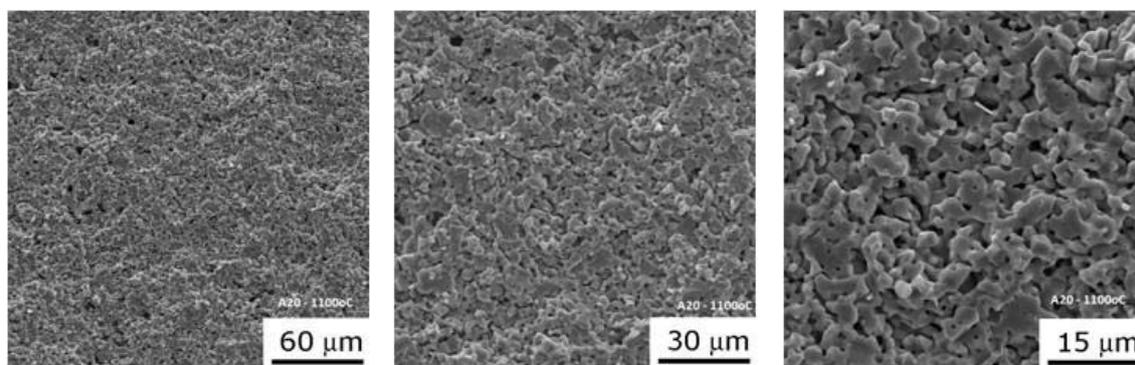


Figura 4.14 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento A, sinterizada em 1100 °C.

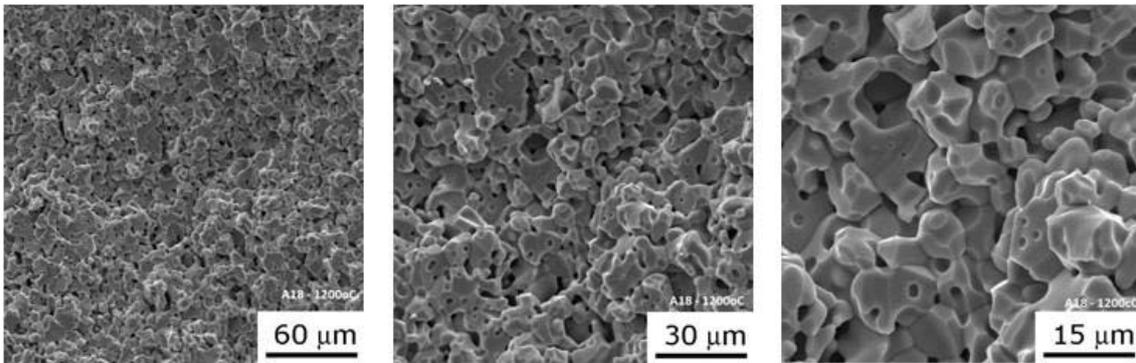


Figura 4.15 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento A, sinterizada em 1200 °C.

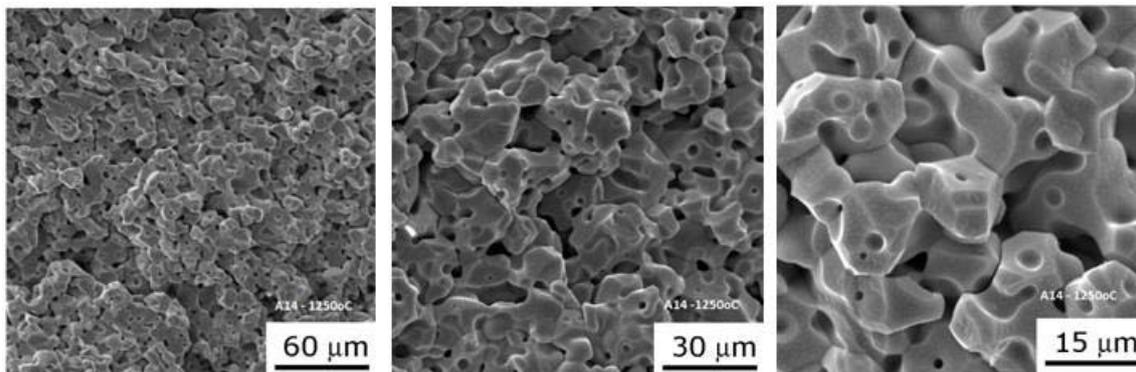


Figura 4.16 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento A, sinterizada em 1250 °C.

Observa-se, nas Figuras 4.15 e 4.16, que o aumento na temperatura de sinterização resultou no aumento acentuado do tamanho de grãos nas cerâmicas, como esperado. Como o tamanho de grãos aumenta durante o crescimento, o número total de grãos diminui de forma a conservar o volume^[17]. As imagens mostram também a ocorrência de uma diminuição na quantidade de poros menores e um aumento no tamanho de poros. Se o poro está envolvido por muitos grãos (maior que 6), a curvatura da superfície do poro é negativa e o poro tem uma maior tendência termodinâmica a crescer do que diminuir^[17]. Assim, uma falha de empacotamento, por exemplo, tende a formar

vazios cercados por um número de partículas, conduzindo ao seu crescimento durante a sinterização. No entanto, a maior temperatura utilizada mostrou não ser suficiente para a eliminação dos poros, como confirmado pelos valores de densidade relativa mostrados na Tabela 4.2.

A Figura 4.17 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas do Experimento A sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C, por 3 horas.

Visando identificar as fases cristalinas existentes nas cerâmicas sinterizadas, realizou-se uma comparação dos difratogramas de raios X obtidos com os padrões de difração de raios X existentes no banco de dados ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data-Powder Diffraction File) de compostos que possuíam os elementos químicos zinco, nióbio, titânio e oxigênio. Os padrões identificados com estas características possuem os códigos PDF#390291 ($\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$), PDF#791186 ($\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,30}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$) e PDF#881973 ($\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$), que também são apresentados na Figura 4.17 para a comparação.

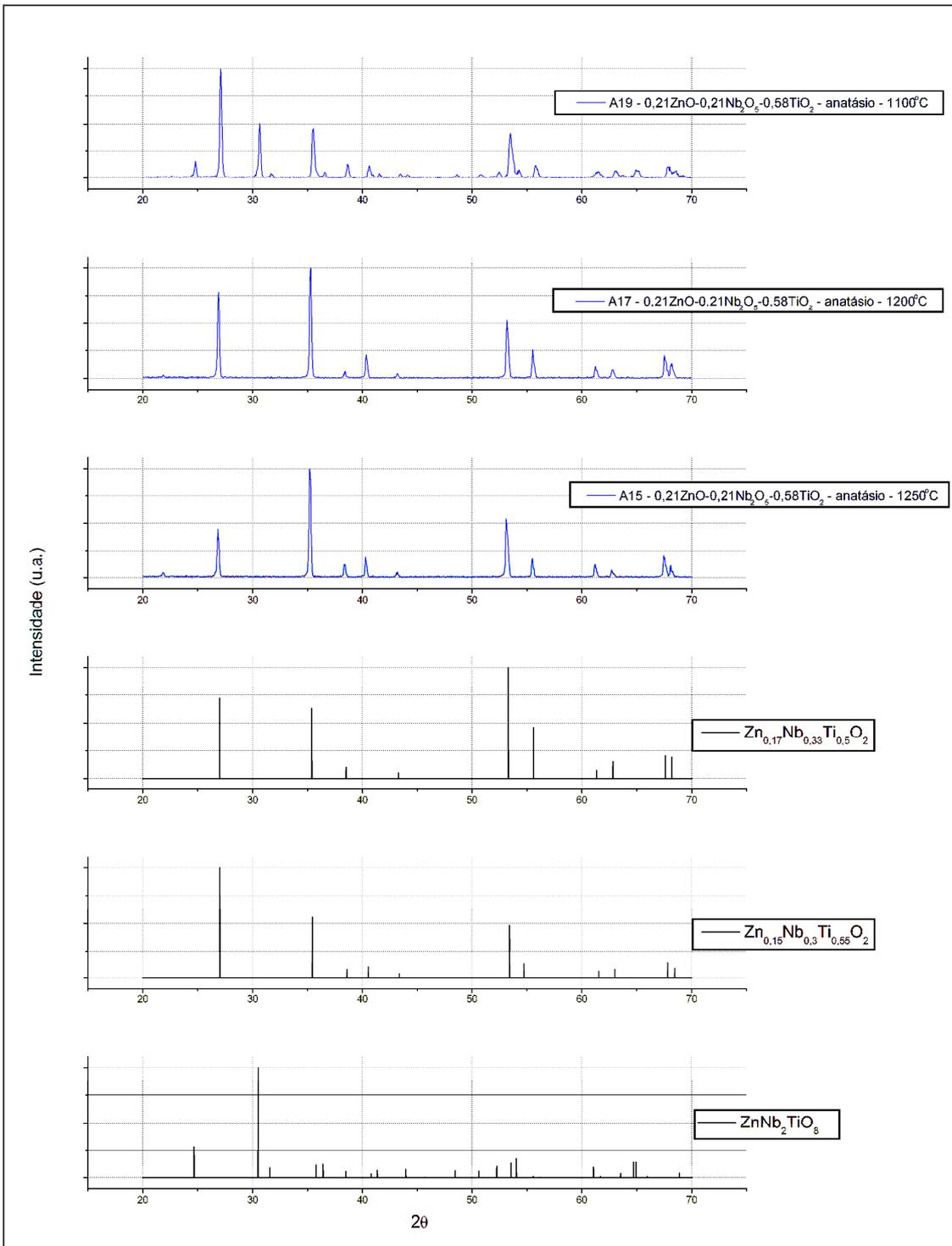


Figura 4.17 – Difractogramas de raios X das amostras do Experimento A sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C e dos compostos existentes no banco de dados ICSD que possuem composição química similar.

A Tabela 4.3 apresenta a quantificação das fases cristalinas identificadas, obtidas a partir da análise da intensidade dos picos de difração de DRX das cerâmicas do Experimento A sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C.

Tabela 4.3 - Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas a partir de DRX das cerâmicas sinterizadas.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Quantidade relativa de fases cristalinas
A19	1100	43 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 43 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ 13 % $ZnNb_2TiO_8$
A17	1200	52 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 48 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$
A15	1250	52 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 48 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$

Tempo de sinterização = 3 h

Os difratogramas de raios X revelam que a cerâmica A19 sinterizada em 1100 °C possui três fases cristalinas com composições química $ZnNb_2TiO_8$, $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$ e $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$, enquanto que para as amostras A17 e A15, sinterizadas em 1200 °C e 1250 °C, respectivamente, podem ser identificadas duas fases cristalinas com composição química $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$ e $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$, Tabela 4.3. Os compostos químicos presentes na cerâmica A19, sinterizada em 1100 °C são semelhantes àqueles obtidos por outros autores ^[46-48]. No entanto, nas cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 1200 e 1250 °C não foi identificada a fase cristalina $ZnNb_2TiO_8$. Este resultado pode estar associado à adoção do processamento em uma única etapa utilizado neste trabalho. Nas cerâmicas analisadas, o composto cristalino $ZnNb_2O_8$ não foi identificado.

A Tabela 4.4 apresenta os valores que caracterizam as cerâmicas do Experimento A como ressoadores dielétricos em microondas, são apresentados os resultados de medição das propriedades dielétricas e também os valores de constante dielétrica corrigida (Equação 2.9) em função da porosidade obtida para cada RD.

Tabela 4.4 – Parâmetros de propriedades dielétricas das cerâmicas do Experimento A.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	A19	11,63	4,96	61,00	5,076	55,95	2562	3,628	*	279,4
1200	A17	11,64	4,67	64,43	4,792	58,93	3186	3,424	0,68 (3,81-4,49)	304,6
1250	A15	11,64	4,67	64,14	5,145	60,17	2844	3,549	*	283,7

* não foi medido

Comparando as quantidades relativas das fases cristalinas presentes nas cerâmicas (Tabela 4.3) com as respectivas propriedades dielétricas (Tabela 4.4), pode ser observado que os RDs A17 e A15 possuem as mesmas fases cristalinas em quantidades aproximadamente iguais, além de apresentarem valores de porosidade relativa muito próximos. No entanto, apresentam valores de fator de qualidade e coeficiente térmico diferentes. O RD A19 (sinterizado em 1100 °C), apresentou também a fase cristalina $ZnNb_2TiO_8$ (em menor quantidade relativa - 12 %) e os menores valores de ϵ_r , Q e τ_f . Por outro lado, os valores de Q e de τ_f são próximos aos do RD A15.

A Figura 4.18 ilustra a caracterização do comportamento da frequência de ressonância das amostras do Experimento A em função da temperatura. Observa-se uma variação aproximadamente linear da frequência de ressonância em função da temperatura (na faixa de -20 a 50 °C).

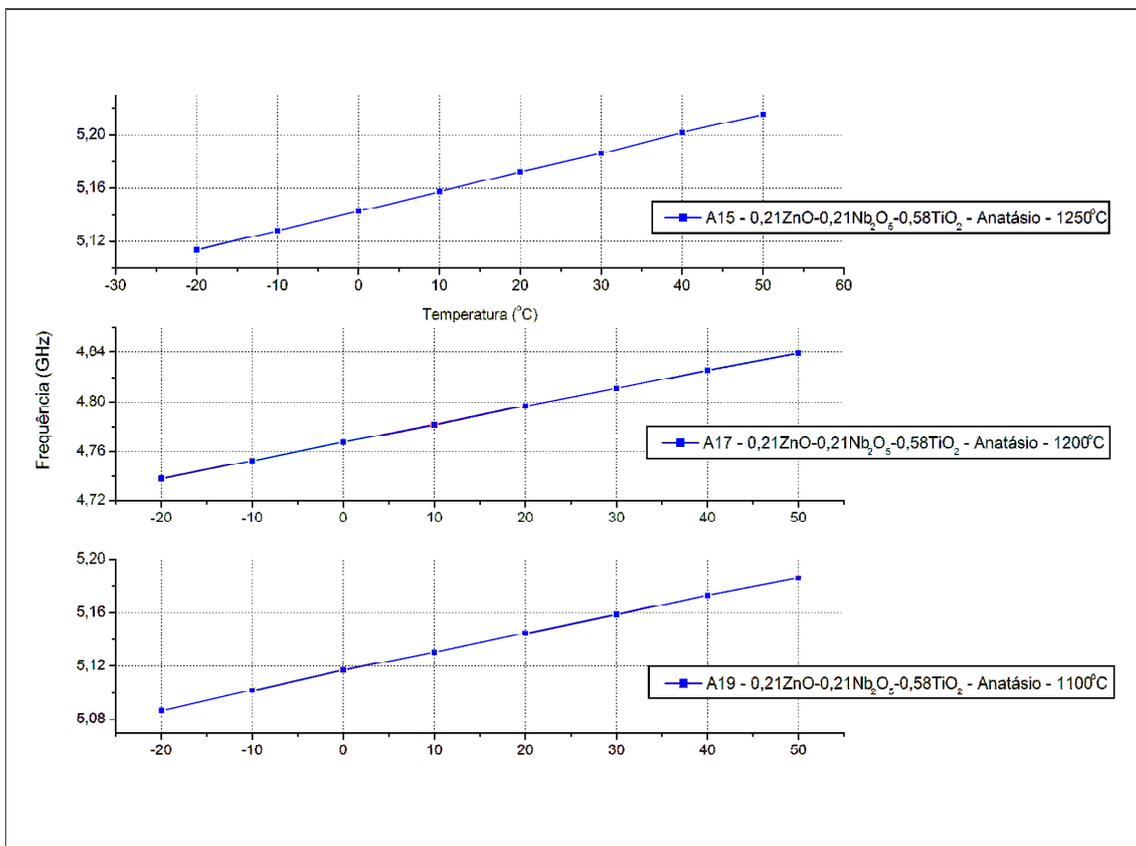


Figura 4.18 – Comportamento da frequência de ressonância das amostras do Experimento A em função da temperatura.

Cada RD possui uma frequência de ressonância característica que varia em função das dimensões da cerâmica e do valor da constante dielétrica. O coeficiente térmico está relacionado à inclinação da reta.

Os RDs A17 e A15, que possuem as mesmas fases cristalinas em quantidades aproximadamente iguais e valores de porosidade relativa muito próximos, apresentam valores de coeficiente térmico diferentes. Considerando as características das cerâmicas investigadas neste trabalho, não foi possível identificar a(s) característica(s) que influenciou este resultado. No entanto, o RD A19, que possui as fases cristalinas de A17 e A15 e também ZnNb₂TiO₈,

apresentou o valor menor de τ_f , que pode ser associado ao menor valor de porosidade relativa e tamanhos de grãos menores na microestrutura (de acordo com as imagens obtidas por MEV).

A curva experimental de sintonia da frequência de ressonância do RD A17 e as curvas teóricas segundo os modelos POSP e RES, são mostradas na Figura 4.19. Estas curvas mostram a variação da frequência em função da distância entre o topo da amostra e o disco sintonizador. Observa-se uma concordância melhor entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo POSP. Esta curva compreende a faixa de frequência para utilização do RD A17 em circuitos de microondas possibilitando a sintonia da frequência de operação entre 3,82 e 4,49 GHz.

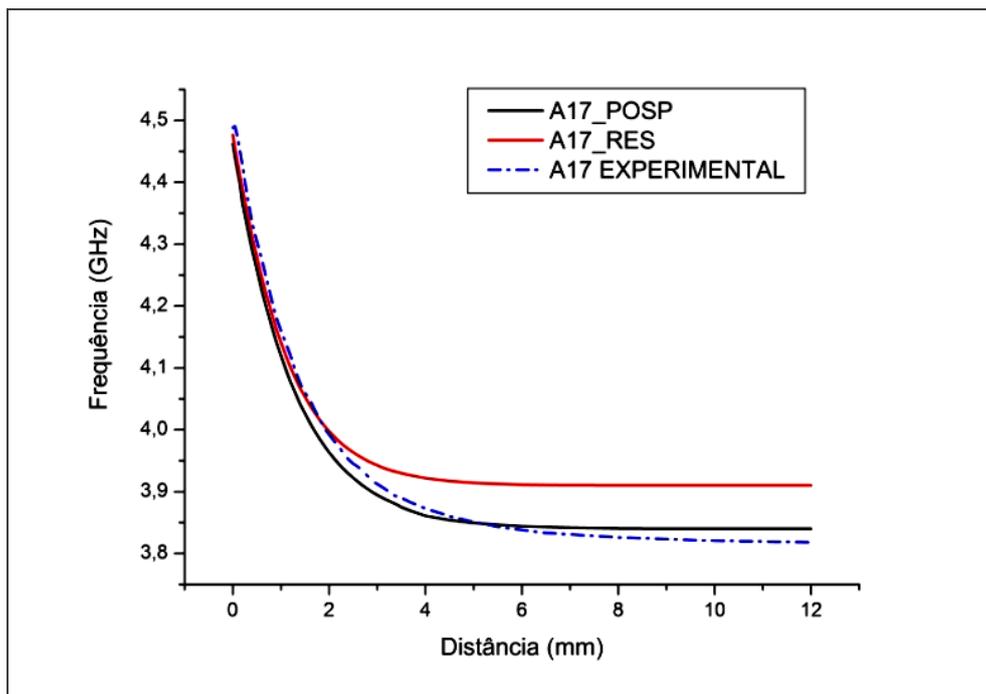


Figura 4.19 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância entre o topo do RD e o disco sintonizador da caixa de teste para a amostra A17.

4.2.1.1 Sinopse das características e propriedades das cerâmicas do Experimento A – TiO₂ fase anatásio

A cerâmica A19, apesar de possuir fases cristalinas semelhantes às obtidas por Kim^[47] apresentou valores da constante dielétrica e do coeficiente de temperatura (τ_f) diferentes. Estas diferenças podem estar correlacionadas à porosidade da cerâmica obtida neste trabalho que atua como uma outra fase nas cerâmicas.

As cerâmicas A19 e A17 possuem valores menores de porosidade relativa e as $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ e $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ em quantidades iguais. Apesar disto, os valores da constante dielétrica e do coeficiente de temperatura não alteraram muito em relação à cerâmica A19.

A adoção do processamento da cerâmica em uma única etapa não permitiu a formação da fase cristalina $ZnNb_2TiO_8$ nos tratamentos térmicos nas temperaturas de 1200 e 1250 °C. Além disto, todas as cerâmicas apresentaram graus de densificação baixo (porosidade entre 6,46 e 7,12 %), que de acordo com os dados mostrados na Tabela 4.2, exerceram um efeito maior nas propriedades dielétricas (constante dielétrica e do coeficiente de temperatura), do que as fases cristalinas presentes.

4.2.2 Experimento B – com TiO₂ na estrutura cristalina rutilio

As principais características das cerâmicas e os parâmetros de processamento adotados para a execução do Experimento B são mostrados na Tabela 4.5. A Figura 4.20 apresenta uma fotografia das cerâmicas sinterizadas.

Tabela 4.5 – Resumo das características do experimento B.

Composição química	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂		
Fase do TiO₂	Rutilio		
Fabricante dos óxidos	Certronic		
Temperatura/Tempo de sinterização	1100 °C / 3h	1200 °C / 3h	1250 °C / 3h
Amostras caracterizadas	B19	B17	B15



Figura 4.20 – Cerâmicas sinterizadas do Experimento B.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de retração linear e densidade relativa das cerâmicas obtidas no Experimento B. A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes. Para a determinação da densidade relativa considerou-se o valor da densidade teórica dos compostos. A cerâmica sinterizada em 1200 °C, apresentou o maior valor de densidade relativa entre as cerâmicas investigadas.

Tabela 4.6 – Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento B.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear ($R_L \pm 0,01$) (%)	Densidade Aparente ($D_A \pm 0,0002$) (g/cm^3)	Densidade Relativa ($D_R \pm 0,02$) (%)	Porosidade Relativa ($P_R \pm 0,02$) (%)
B19	1100	5,89	3,3204	74,07	25,72
B17	1200	7,83	3,4972	78,02	21,98
B15	1250	13,39	3,3295	74,28	25,93

Densidade de $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2 = 4,4826 \text{ g/cm}^3$

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 apresentam as imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas obtidas no Experimento B, sinterizadas respectivamente nas temperaturas de 1100, 1200 e 1250 °C. Observa-se um aumento nos tamanhos de grãos em função do aumento da temperatura de sinterização das cerâmicas. No entanto, o crescimento de grãos é heterogêneo para as cerâmicas sinterizadas em 1200 e 1250 °C. As imagens mostram uma diminuição na quantidade de poros menores e um aumento no tamanho dos poros maiores. Porém, observa-se também uma quantidade maior de poros grandes gerados por empacotamento de partículas do pó inicial durante a etapa prensagem, quando comparado às cerâmicas em que foi utilizado TiO_2 na forma de anatásio.

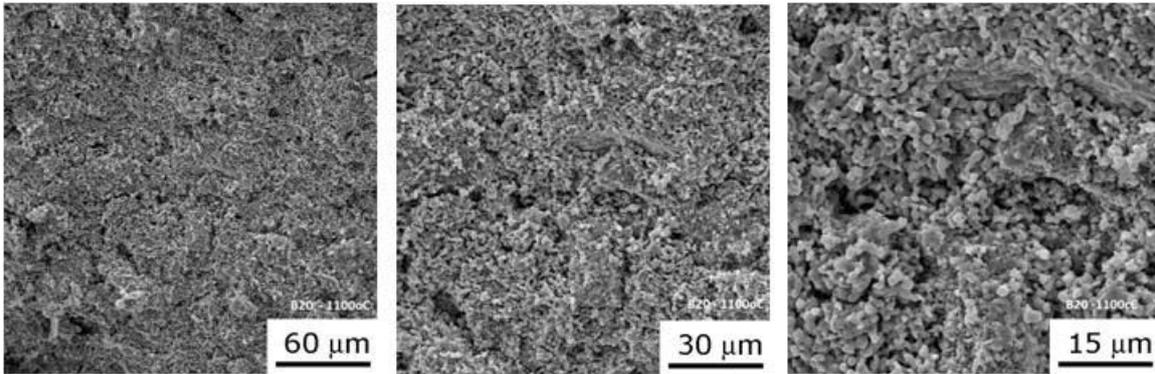


Figura 4.21 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento B, sinterizada em 1100 °C.

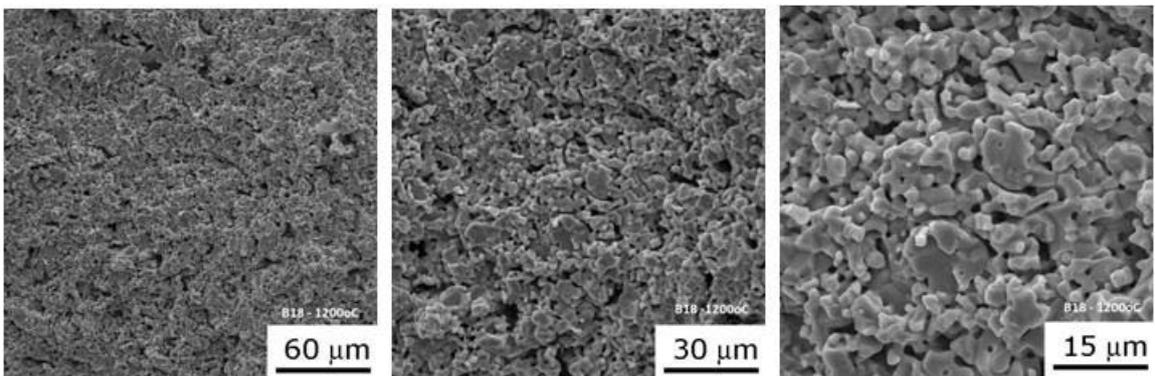


Figura 4.22 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento B, sinterizada em 1200 °C.

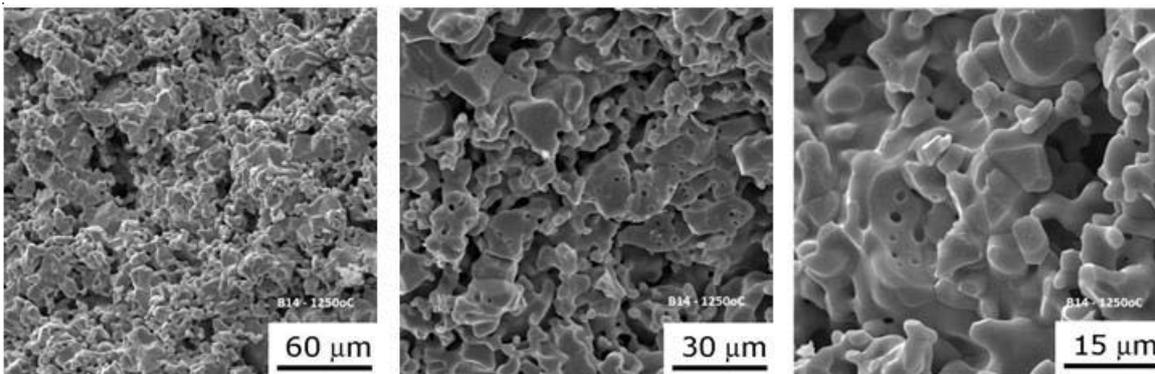


Figura 4.23 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica do Experimento B, sinterizada em 1250 °C.

A Figura 4.24 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas do Experimento B sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C e dos padrões difração de raios X PDF#390291 ($Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$), PDF#791186 ($Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$) e PDF#881973 ($ZnNb_2TiO_8$). A identificação dos picos de difração de raios X revela que todas as cerâmicas investigadas apresentam as mesmas fases cristalinas. Porém, a quantidade relativa das fases cristalinas $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ e $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$ aumentam em função da temperatura de sinterização, enquanto que a quantidade de $ZnNb_2TiO_8$ diminui. Este resultado indica que parte da fase $ZnNb_2TiO_8$ pode ter sido transformada em $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ e $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$.

A Tabela 4.7 apresenta as quantidades relativas das fases cristalinas identificadas nas cerâmicas do Experimento B sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C, obtidas a partir da análise da intensidade dos picos de difração de DRX das cerâmicas.

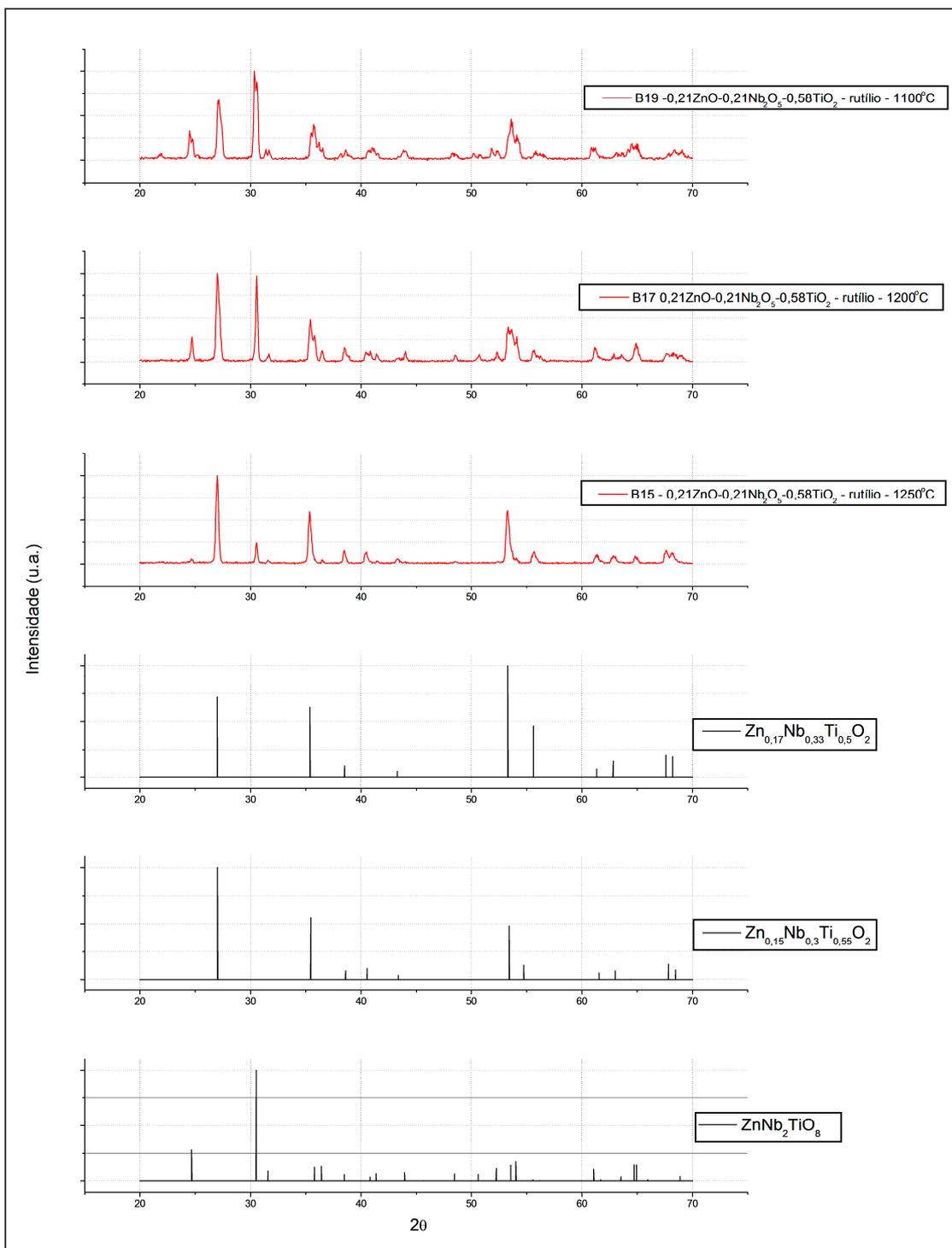


Figura 4.24 – Difratoogramas de raios X das cerâmicas do Experimento B sinterizadas em 1100, 1200 e 1250 °C e dos padrões difração de raios X existentes no banco de dados ICSD que possuem composição química similar.

Tabela 4.7 – Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas a partir de DRX das cerâmicas sinterizadas.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Quantidade relativa de fases cristalinas (%)
B19	1100	36 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 36 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ 28 % $ZnNb_2TiO_2$
B17	1200	42 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 42 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ 16 % $ZnNb_2TiO_2$
B15	1250	49 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 45 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ 6 % $ZnNb_2TiO_2$

A Tabela 4.8 apresenta os resultados de medição das propriedades dielétricas em microondas obtidos para as amostras do Experimento B e também os valores de constante dielétrica corrigida (Equação 2.9) em função da porosidade obtida para cada RD. Os RDs B17 e B15 apresentam valores próximos do fator de qualidade e do coeficiente térmico. No entanto, os valores da constante dielétrica aumentam em função da diminuição da porosidade das cerâmicas. O RD A19 apresenta os menores valores de ϵ_r e de τ_f e o maior valor de Q, dentre os RDs investigados. Este RD apresenta o maior valor de porosidade relativa e a maior quantidade relativa da fase cristalina $ZnNb_2TiO_2$, indicando que a influência da estrutura cristalina é maior do que a porosidade nos valores de Q e de τ_f . Este efeito pode ser também observado no RD A17.

Tabela 4.8 – Parâmetros de propriedades dielétricas das cerâmicas do Experimento B.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	B19	12,62	5,24	28,91	6,904	18,33	1085	4,778	*	186,2
1200	B17	12,48	5,08	41,63	5,898	28,39	2383	4,113	0,89 (4,65-5,54)	262,3
1250	B15	11,64	4,66	45,72	6,101	28,51	2317	4,173	*	259,5

* não foi medido

A Figura 4.25 mostra o comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura dos RDs do Experimento B. Como mostrado no experimento A, todos os RDs apresentam variação linear da frequência de ressonância em função da temperatura (na faixa de -20 e 50 °C), independente das quantidades de fases cristalinas.

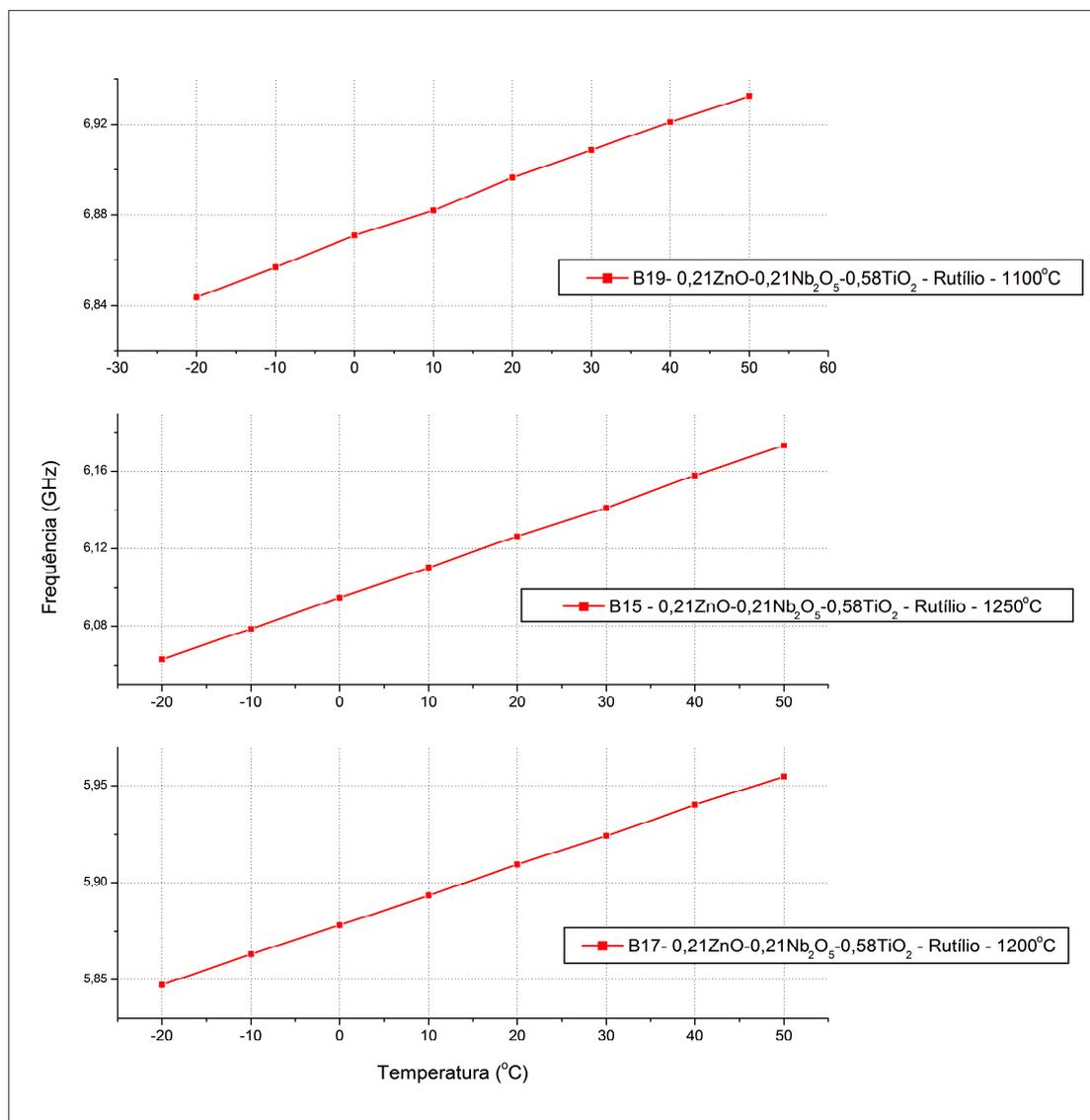


Figura 4.25 – Comportamento da frequência de ressonância das amostras do Experimento B em função da temperatura.

A curva de sintonia da frequência de ressonância da amostra B17, que varia com a distância entre a amostra e o disco sintonizador, é ilustrada na Figura 4.26, onde são apresentadas: a curva com os valores experimentais, a curva teórica segundo os modelos POSP e RES. Observa-se uma maior concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo RES. Esta curva compreende a faixa de frequência

para utilização do RD B17 em circuitos de microondas possibilitando a sintonia da frequência de operação entre 4,65 e 5,54 GHz.

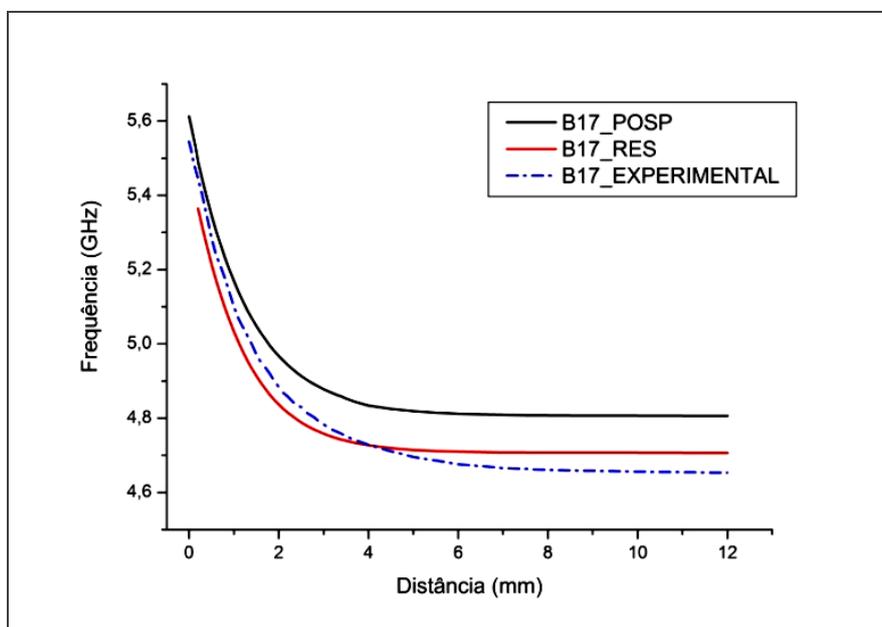


Figura 4.26 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância da tampa da caixa de teste para a amostra B17.

4.2.2.1 Sinopse das características e propriedades dielétricas das cerâmicas do Tipo B – TiO₂ fase rutílio

Todas as cerâmicas apresentaram as fases cristalinas Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O₂, Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O₂ e ZnNb₂TiO₂, porém em quantidades relativas diferentes.

As cerâmicas produzidas com o uso de TiO₂ na fase cristalina rutílio apresentaram valores de constante dielétrica e de fator de qualidade menores, quando comparadas às cerâmicas com anatásio. No entanto, os menores valores do coeficiente de variação da frequência com a temperatura foram obtidos para as cerâmicas produzidas com a fase cristalina rutílio.

4.2.3 Estudo da influência de adições de Ga₂O₃ em cerâmicas do tipo A – TiO₂ na fase cristalina Anatásio

Neste experimento o objetivo foi investigar a influência da adição de 0,1; 1,0 e 2,0 % em mol de Ga₂O₃, nas características das microestruturas, na formação de fases cristalinas e nas propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas.

A Tabela 4.9 sintetiza as principais características das cerâmicas e parâmetros de sinterização adotados para as execuções dos Experimentos AD, AF e A2G. Foi utilizada a mesma composição de pós precursores estudada no item 4.2.1, ou seja, 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂, onde foi utilizado o óxido de titânio com a estrutura cristalina anatásio.

Tabela 4.9 – Resumo das características e dos parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de Ga₂O₃.

Experimento	AD			AF			A2G		
Composição química	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 0,1%Ga ₂ O ₃			0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 1,0%Ga ₂ O ₃			0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 2,0%Ga ₂ O ₃		
Fase TiO₂	Anatásio			Anatásio			Anatásio		
Temperatura (°C)									
Tempo de sinterização - 3h	1100	1150	1200	1100	1150	1200	1100	1150	1200
Amostras	AD3	AD1	AD2	AF3	AF2	AF1	A2G4	A2G1	A2G2

As Tabelas 4.10 a 4.12 apresentam os valores de retração linear e de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas segundo os procedimentos AD, AF e A2G, respectivamente. A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes. Para a determinação da densidade relativa considerou-se o valor da densidade teórica dos compostos. Os resultados

mostram uma variação muito pequena nos valores de retração linear relativa para cerâmicas com a mesma quantidade de Ga₂O₃, porém com tendência ao seu aumento com o aumento da temperatura de sinterização. Os maiores valores de densidade relativa foram obtidos para as cerâmicas sinterizadas com adição de 1,0 % (em mol) de Ga₂O₃.

Tabela 4.10 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas com adição de 0,1 % (em mol) de Ga₂O₃.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear (R _L ± 0,01) (%)	Densidade Aparente (D _A ± 0,0002) (g/cm ³)	Densidade Relativa (D _R ± 0,02) (%)	Porosidade Relativa (P _R ± 0,02) (%)
AD3	1100	13,60	4,1082	94,54	5,46
AD1	1150	13,92	4,2658	98,17	1,83
AD2	1200	14,19	4,1915	96,46	3,54

Densidade calculada de 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂ + 0,1%Ga₂O₃ = 4,3455 g/cm³
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

Tabela 4.11 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas com adição de 1,0 % (em mol) de Ga₂O₃.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear (R _L ± 0,01) (%)	Densidade Aparente (D _A ± 0,0002) (g/cm ³)	Densidade Relativa (D _R ± 0,02) (%)	Porosidade Relativa (P _R ± 0,02) (%)
AF3	1100	15,41	4,3456	99,51	0,32
AF2	1150	15,52	4,3490	99,58	0,42
AF1	1200	15,71	4,3530	99,51	0,49

Densidade calculada de 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂ + 0,1%Ga₂O₃ = 4,3672 g/cm³
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

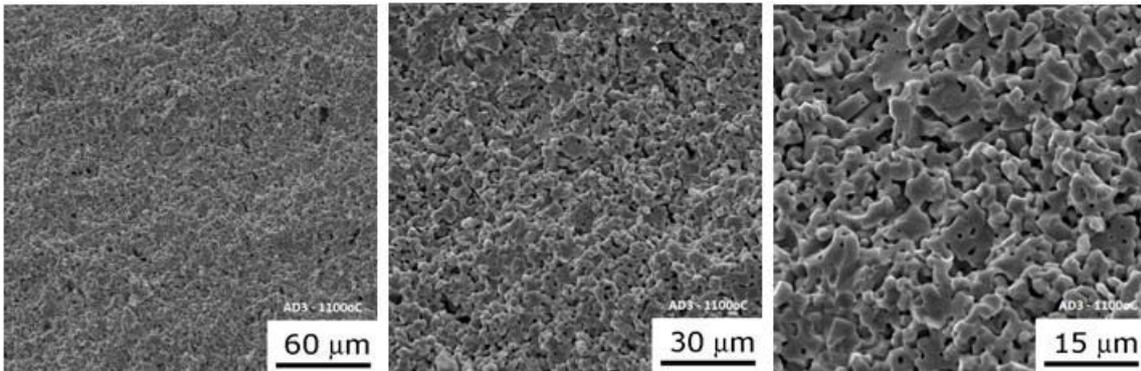
Tabela 4.12 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas com adição de 2,0 % (em mol) de Ga₂O₃.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear (R _L ± 0,01) (%)	Densidade Aparente (D _A ± 0,0002) (g/cm ³)	Densidade Relativa (D _R ± 0,02) (%)	Porosidade Relativa (P _R ± 0,02) (%)
A2G4	1100	15,13	4,2839	97,56	2,44
A2G1	1150	15,44	4,2432	96,64	3,36
A2G2	1200	15,27	4,2648	97,13	2,87

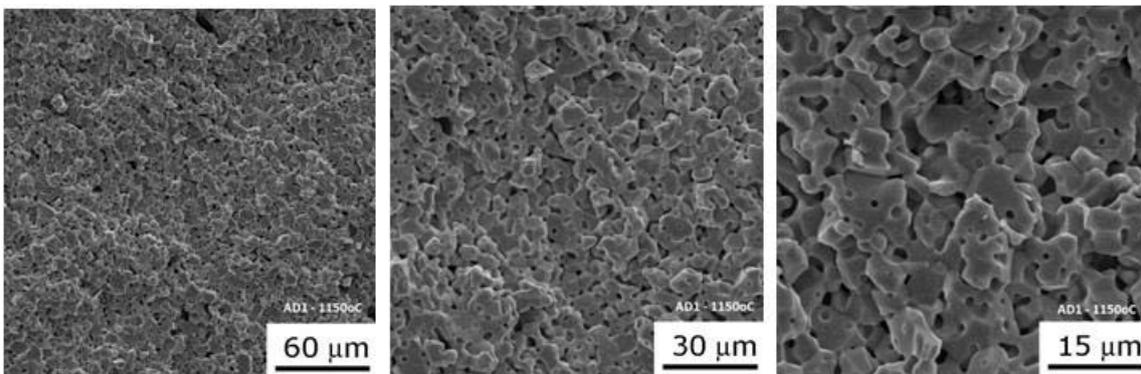
Densidade calculada de 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂ + 2,0%Ga₂O₃ = 4,3909 g/cm³
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 apresentam as imagens obtidas por MEV das cerâmicas do Experimento AD, AF e A2G e sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C. A escolha destas temperaturas foi baseada nos resultados das sinterizações realizadas nas cerâmicas com a composição 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂, onde foi utilizado óxido de titânio com a estrutura cristalina anatásio .

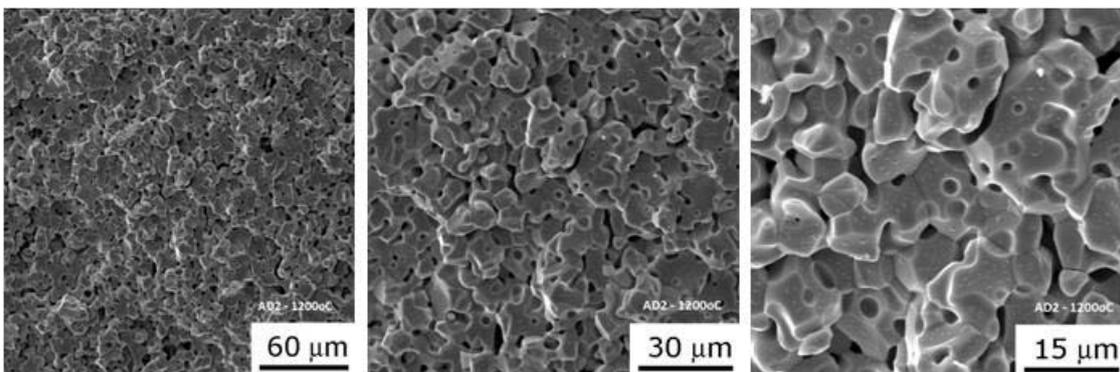
Nestas Figuras pode ser observada uma menor quantidade de poros e o acentuado crescimento de grãos em função da temperatura e da quantidade de Ga₂O₃ adicionados às composições das cerâmicas. Pode ser observado, pelas imagens das microestruturas, que o Ga₂O₃ influencia no crescimento de grãos das cerâmicas sinterizadas. Apesar disto, a densificação da cerâmica foi prejudicada pela presença de poros grandes que não foram eliminados. Estes poros são decorrentes de falhas de empacotamento das partículas do pó resultante da compactação.



a) Cerâmica AD3, sinterizada em 1100 °C.

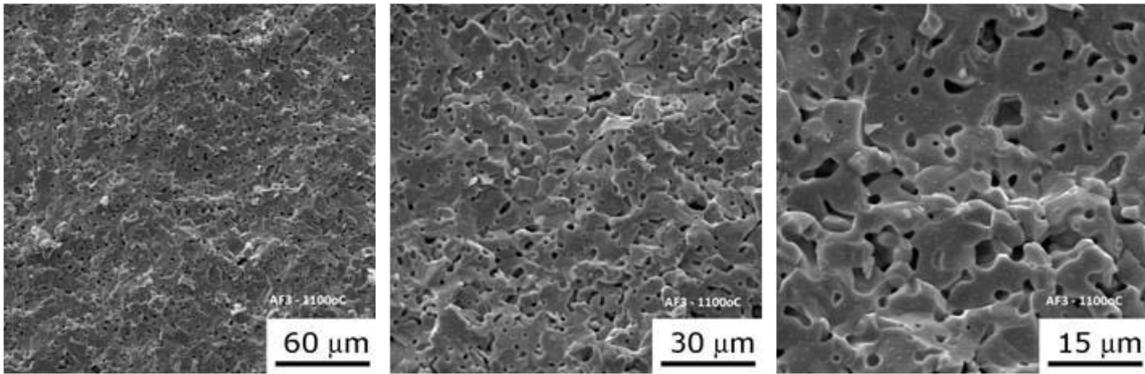


b) Cerâmica AD2, sinterizada em 1150 °C.

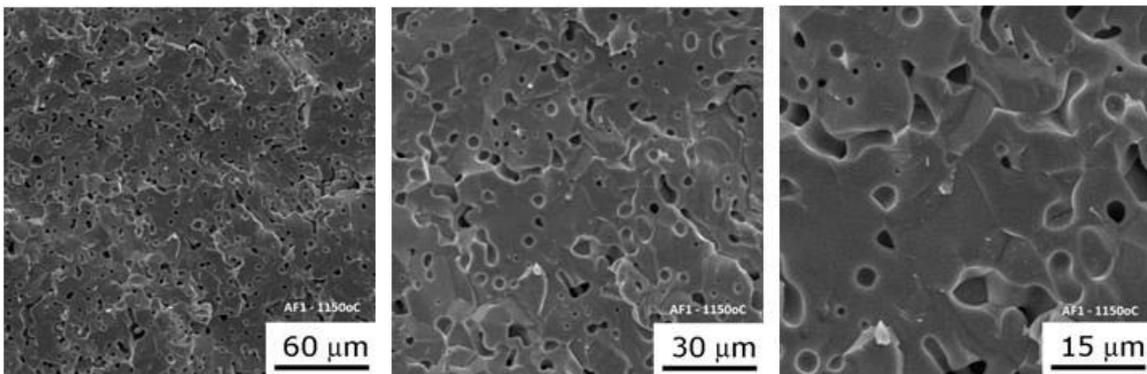


c) Cerâmica AD1, sinterizada em 1200 °C

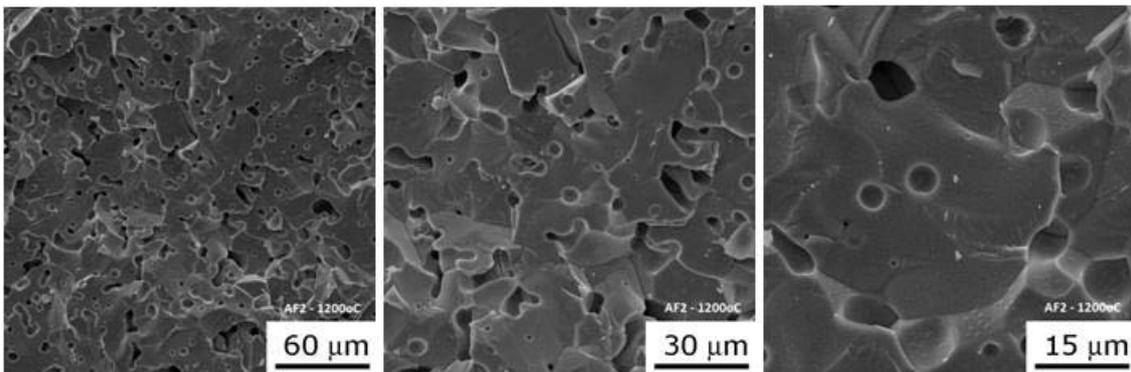
Figura 4.27 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AD, com adição de 0,1 % em mol de Ga_2O_3 : a) cerâmica AD3 sinterizada em 1100 °C; b) cerâmica AD2 sinterizada em 1150 °C e c) cerâmica AD1 sinterizada em 1200 °C.



a) Cerâmica AF3, sinterizada em 1100 °C.

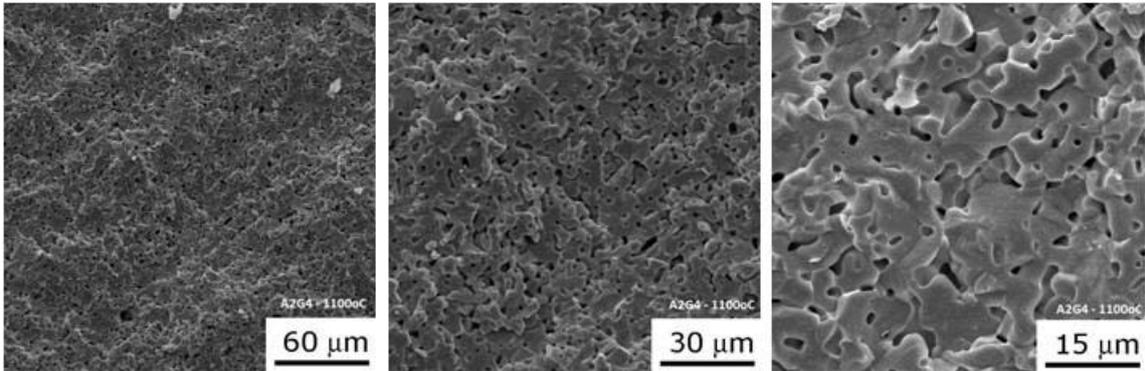


b) Cerâmica AF2, sinterizada em 1150 °C.

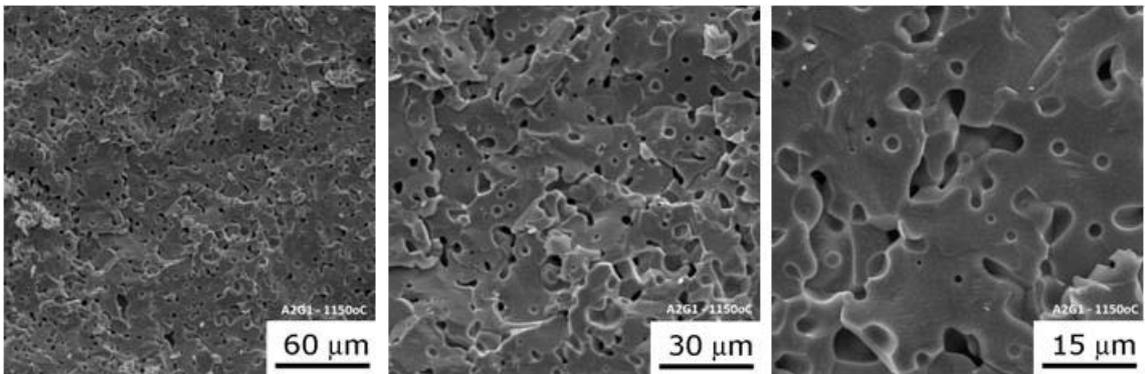


c) Cerâmica AF1, sinterizada em 1200 °C.

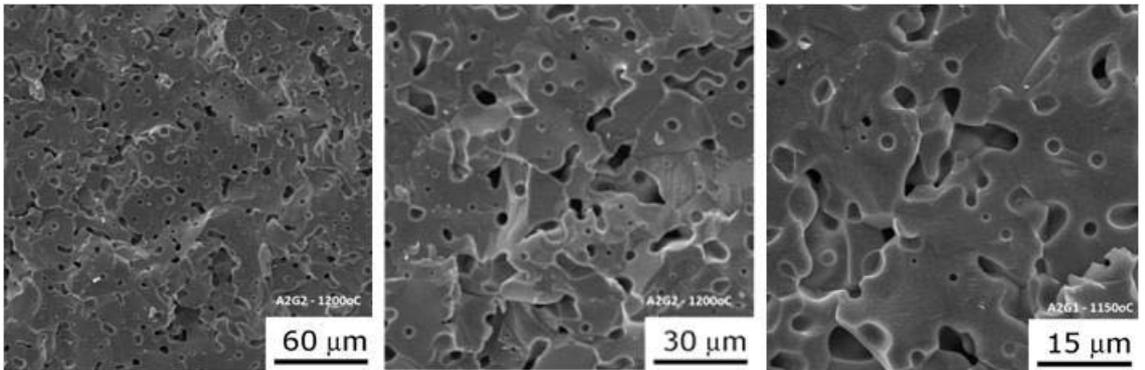
Figura 4.28 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AF, com adição de 1,0 % em mol de Ga_2O_3 : a) cerâmica AF3 sinterizada em 1100 °C; b) cerâmica AF2 sinterizada em 1150 °C e c) cerâmica AF1 sinterizada em 1200 °C.



a) Cerâmica A2G4, sinterizada em 1100 °C.



b) Cerâmica A2G1, sinterizada em 1150 °C.



c) Cerâmica A2G2, sinterizada em 1200 °C.

Figura 4.29 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento A2G, com adição de 2,0 % em mol de Ga_2O_3 : a) cerâmica A2G4 sinterizada em 1100 °C; b) cerâmica A2G1 sinterizada em 1150 °C e c) cerâmica A2G2 sinterizada em 1200 °C.

Os difratogramas de raios X de cerâmicas obtidas a partir de TiO_2 na estrutura cristalina, com adições de Ga_2O_3 e sinterizadas em 1200°C , são mostrados na Figura 4.30. Para facilitar a comparação, são apresentados também os difratogramas de raios X da cerâmica sem aditivos e os padrões difratométricos PDF#390291 ($\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$), PDF#791186 ($\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,30}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$) e PDF#881973 ($\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$).

Em todas as cerâmicas analisadas foram identificadas duas fases cristalinas: $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ e $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$.

As quantidades relativas das fases cristalinas, obtidas a partir da análise da intensidade dos picos de difração de DRX das cerâmicas com adição de Ga_2O_3 são mostradas na Tabela 4.13. Os resultados indicaram variações pequenas nas quantidades relativas de $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ e $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. A comparação dos resultados indica que o Ga_2O_3 praticamente não influenciou a formação e a quantidade de fases cristalinas nas cerâmicas sinterizadas em 1200°C .

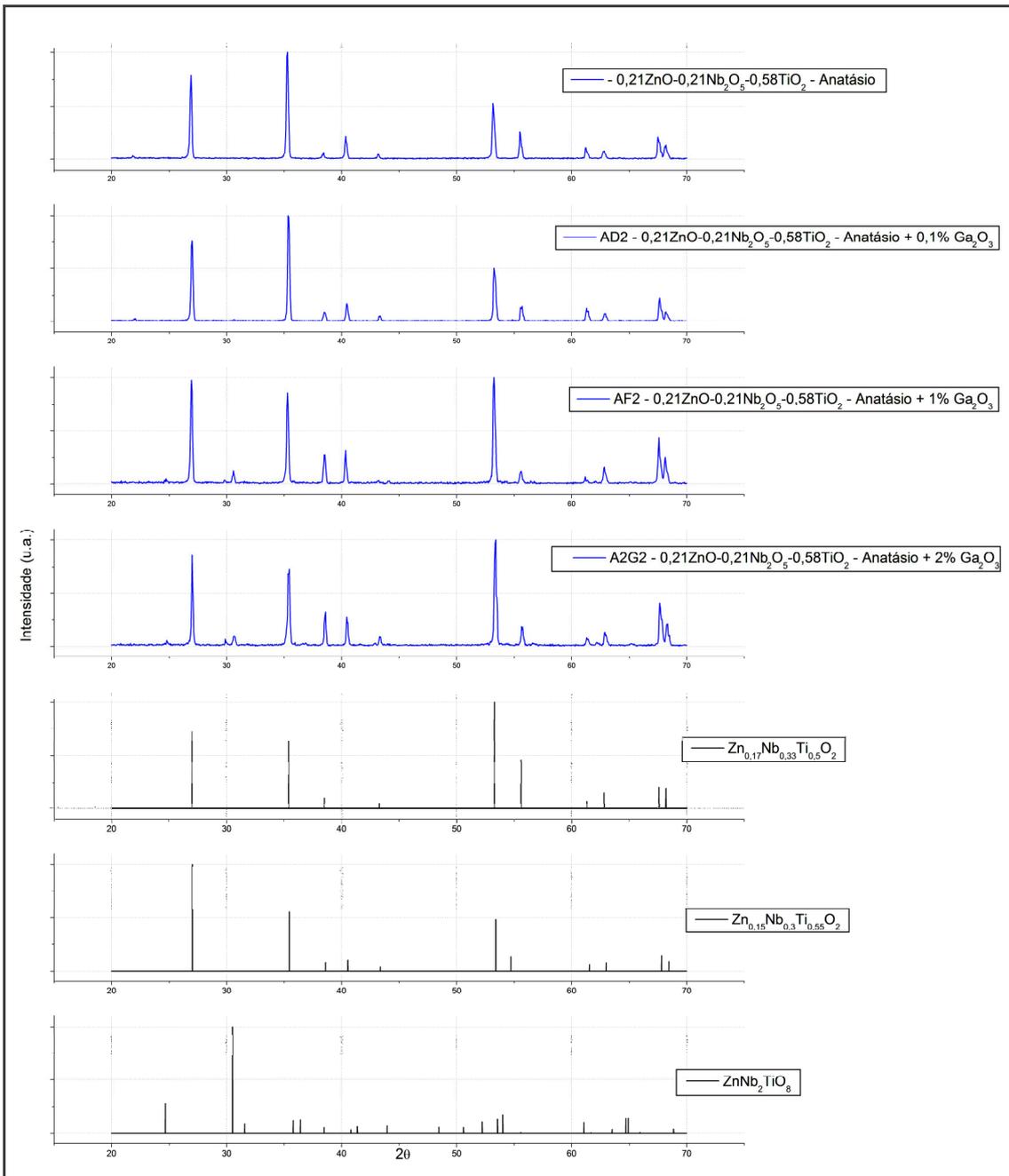


Figura 4.30 – Difratoformas de raios X das cerâmicas sinterizadas em 1200 °C, obtidas a partir de anatásio sem e com adições de Ga₂O₃ e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.

Tabela 4.13 - Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas a partir de DRX das cerâmicas com adição de Ga₂O₃.

Código da amostra	Quantidade de Ga ₂ O ₃ (% em mol)	Temperatura de sinterização (°C)	Quantidade relativa de fases cristalinas (%)
A17	0	1200	52 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 48 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂
AD2	0,1	1200	52 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 48 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂
AF2	1,0	1200	50 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 48 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂ 2 % ZnNb ₂ TiO ₂
A2G2	2,0	1200	53 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 45 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂ 2 % ZnNb ₂ TiO ₂

As Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam os resultados de medição das propriedades dielétricas em microondas e também os valores de constante dielétrica corrigida (Equação 2.9) em função da porosidade obtida para as cerâmicas do Experimento AD, AF e A2G.

Os resultados obtidos indicam que os aumentos na temperatura de sinterização e na quantidade de Ga₂O₃ adicionada promovem o aumento nos valores da constante dielétrica. Quanto aos valores de Q os resultados indicam que são pouco influenciados. Considerando a variação pequena nos valores de Q, foram selecionadas as cerâmicas sinterizadas em 1200 °C (com os maiores valores de densidade relativa) para a obtenção de τ_f . O maior valor do

coeficiente de variação da frequência com a temperatura foi obtido para a cerâmica com adição de 2,0 % (em mol) de Ga₂O₃.

Tabela 4.14 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 0,1 % (em mol) de Ga₂O₃.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	AD3	11,24	4,84	59,59	5,280	54,83	2753	3,726	*	*
1150	AD1	11,15	4,79	66,06	5,064	64,29	3139	3,566	0,71 (3,98-4,69)	*
1200	AD2	11,13	4,57	67,93	5,150	64,40	3045	3,580	*	320,3

* não foi medido

Tabela 4.15 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 1,0 % (em mol) de Ga₂O₃.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	AF3	11,01	4,65	65,86	5,193	65,55	3609	3,657	*	*
1150	AF1	11,02	4,44	71,54	5,131	71,10	2875	3,551	0,74 (3,98-4,72)	*
1200	AF2	10,95	4,49	72,19	5,082	71,67	3021	3,541	*	290,3

* não foi medido

Tabela 4.16 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 2,0 % (em mol) de Ga₂O₃.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	A2G4	10,99	4,78	60,30	5,336	58,15	2862	3,790	*	*
1150	A2G1	11,10	4,63	66,85	5,152	63,56	2717	3,590	0,77 (4,00,-4,77)	*
1200	A2G2	10,97	4,55	68,79	5,175	65,89	2452	3,587	*	271,6

* não foi medido

A Figura 4.31 ilustra o comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura para as cerâmicas com TiO₂ na fase cristalina anatásio, com adições de Ga₂O₃ (0,0 ; 0,1; 1,0 e 2,0 % em mol) e sinterizadas em 1200 °C. Cada RD possui uma frequência de ressonância característica que varia em função das dimensões e do valor da constante dielétrica. Todos os RDs apresentam uma variação aproximadamente linear da frequência de ressonância em função da temperatura (na faixa de -20 e 50 °C), independente das quantidades de fases cristalinas.

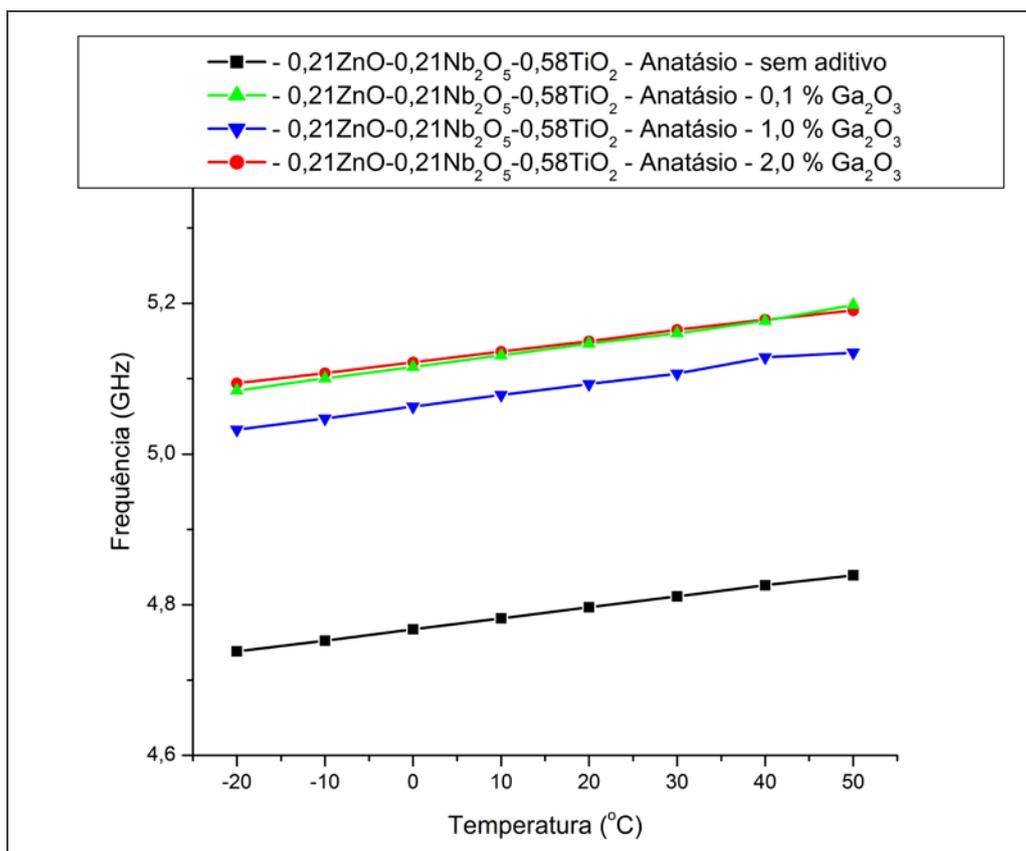


Figura 4.31 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura das cerâmicas processadas com a composição 0,21 ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂, com o TiO₂ na fase cristalina anatásio, com adições de Ga₂O₃ (0; 0,1; 1,0 e 2,0 % em mol) e sinterizadas em 1200 °C.

A curva experimental de sintonia da frequência de ressonância dos RDs AD1, AF2 e A2G1 e as curvas teóricas segundo os modelos POSP e RES, são mostradas na Figura 4.32, 4.33 e 4.34. Estas curvas mostram a variação da frequência em função da distância entre o topo da amostra e o disco sintonizador. Observa-se uma concordância melhor entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo POSP. Estas curvas apresentam a faixa de frequência para utilização dos RDs em circuitos de microondas possibilitando a sintonia da frequência de operação: entre 3,98 e 4,68 GHz (AD1); 3,98 e 4,72 GHz (AF2) e 4,00 e 4,77 GHz (A2G1).

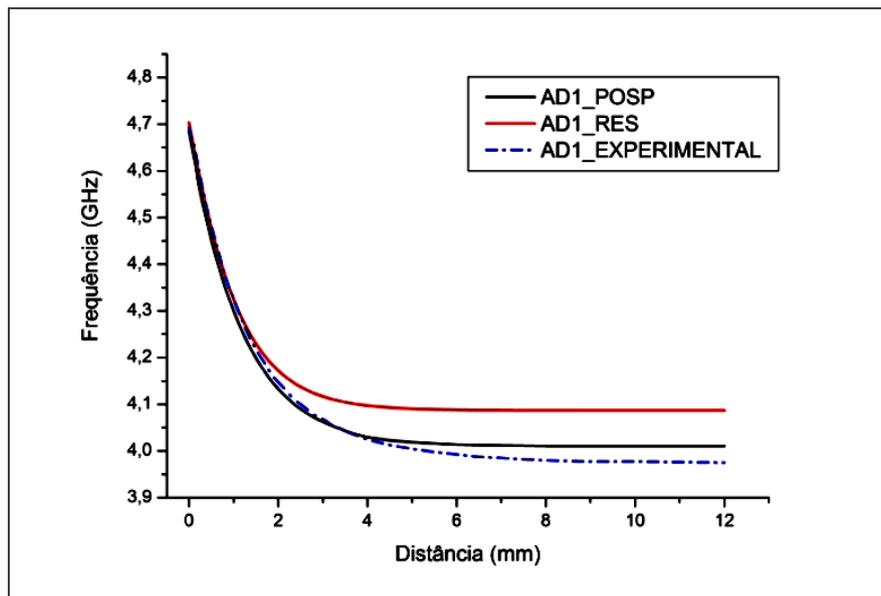


Figura 4.32 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância do disco metálico da caixa de teste para o RD AD1.

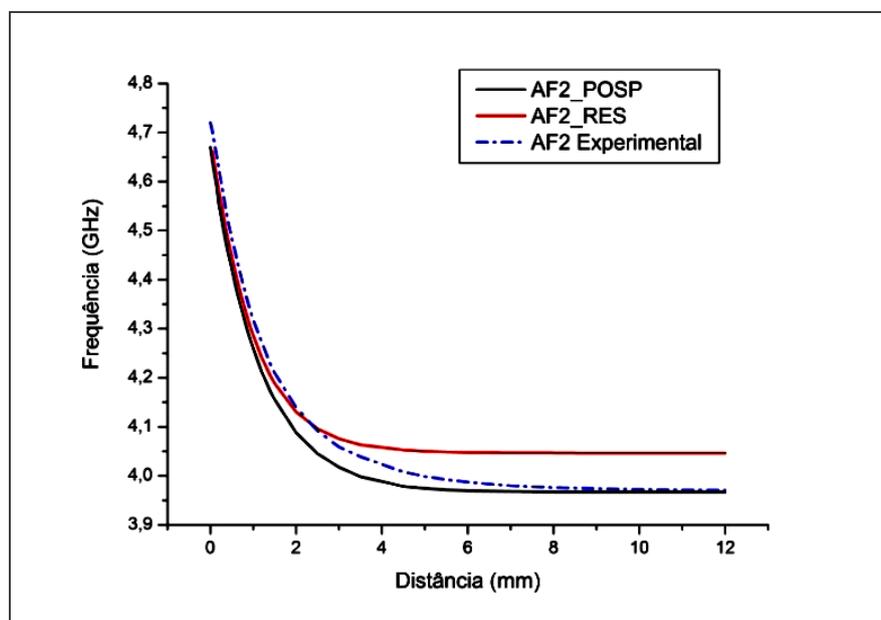


Figura 4.33 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância do disco metálico da caixa de teste para o RD AF2.

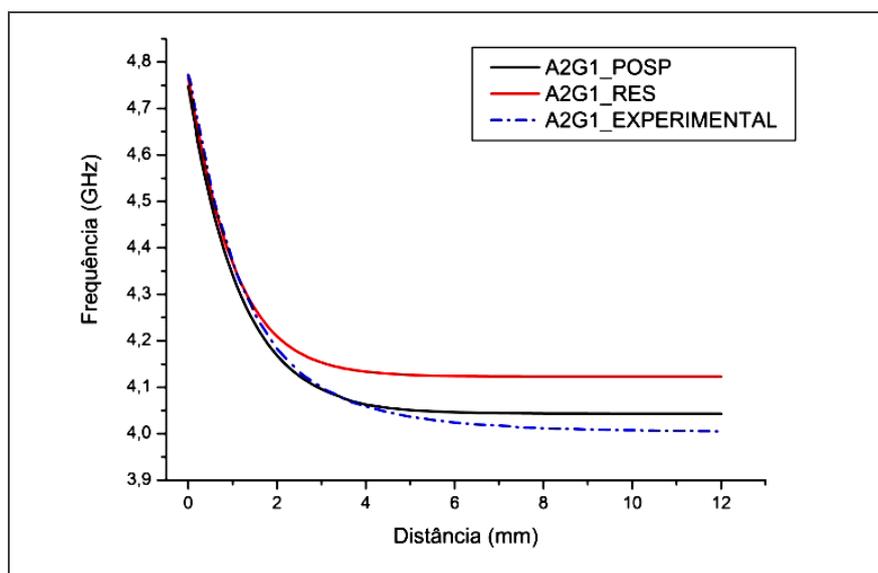


Figura 4.34 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância da tampa da caixa de teste para a amostra A2G1.

4.2.3.1 Sinopse das características e propriedades dielétricas das cerâmicas processadas com TiO_2 fase anatásio com a adição de Ga_2O_3

Todas as cerâmicas produzidas com o uso de TiO_2 na fase cristalina anatásio com a adição do óxido de gálio apresentaram as fases cristalinas $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ e $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ em quantidades relativas próximas. Foi observada a existência de uma pequena quantidade da fase cristalina $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$ nas cerâmicas com a adição de 1 e 2% de Ga_2O_3 .

Os resultados indicaram que os valores de densidade relativa das cerâmicas aumentaram em função da quantidade de Ga_2O_3 .

As cerâmicas produzidas com o uso de TiO_2 na fase cristalina anatásio apresentaram os valores maiores de constante dielétrica e maiores valores de fator de qualidade, quando comparadas às cerâmicas sem adição de Ga_2O_3 . Os valores do coeficiente de variação da frequência com a temperatura também aumentou com o aumento da quantidade de Ga_2O_3 adicionada na cerâmica.

4.2.4 Estudo da influência de adições de Ga₂O₃ em cerâmicas do tipo B (TiO₂ – fase cristalina Rutílio)

Nesta investigação o objetivo foi estudar a influência da adição de 0,1; 1,0 e 2,0 % em mol de Ga₂O₃, nas características das microestruturas, fases cristalinas e nas propriedades dielétricas em microondas de cerâmicas obtidas a partir da composição 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂, onde foi utilizado o TiO₂ na fase cristalina rutílio.

As principais características das cerâmicas e os parâmetros de sinterização adotados para as execuções dos Experimentos D, F e R2G são mostrados na Tabela 4.17. Foi utilizada a mesma composição de pós precursores estudada no item 4.2.1, com adições de Ga₂O₃.

Tabela 4.17 – Resumo das características e parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de Ga₂O₃.

Experimento	D			F			R2G		
Composição química	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 0,1%Ga ₂ O ₃			0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 1,0%Ga ₂ O ₃			0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 2,0%Ga ₂ O ₃		
Fase TiO₂	Rutílio			Rutílio			Rutílio		
Temperatura (°C)									
Tempo de sinterização - 3h	1100	1200	1250	1100	1200	1250	1100	1200	1250
Amostras	D19	D17	D15	F19	F17	F15	R2G4	R2G1	R2G2

As Tabelas 4.18 a 4.20 apresentam os valores de retração linear e de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas segundo os procedimentos D, F

e R2G, respectivamente. A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes. Para a determinação da densidade relativa considerou-se o valor da densidade teórica dos compostos. As cerâmicas apresentaram valores baixos de densidade relativa. Não houve indicação da influência de Ga₂O₃ na densificação destas cerâmicas

Tabela 4.18 - Valores de retração linear e de densidade das cerâmicas resultantes do Experimento D, com adição de 0.1 % (em mol) de Ga₂O₃.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear (R _L ± 0,01) (%)	Densidade Aparente (D _A ± 0,0002) (g/cm ³)	Densidade Relativa (D _R ± 0,02) (%)	Porosidade Relativa (P _R ± 0,02) (%)
D19	1100	6,55	3,3906	75,60	24,40
D17	1200	8,20	3,5481	79,11	20,89
D15	1250	5,79	3,3263	74,16	25,84

Densidade de 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂ + 0,1%Ga₂O₃ = 4,4852 g/cm³
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

Tabela 4.19 - Valores de retração linear e de densidade das cerâmicas resultantes do Experimento F.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear (R _L ± 0,01) (%)	Densidade Aparente (D _A ± 0,0002) (g/cm ³)	Densidade Relativa (D _R ± 0,02) (%)	Porosidade Relativa (P _R ± 0,02) (%)
F19	1100	10,40	4,0149	89,12	10,88
F17	1200	6,33	3,3983	75,44	24,56
F15	1250	3,79	3,2083	71,24	28,76

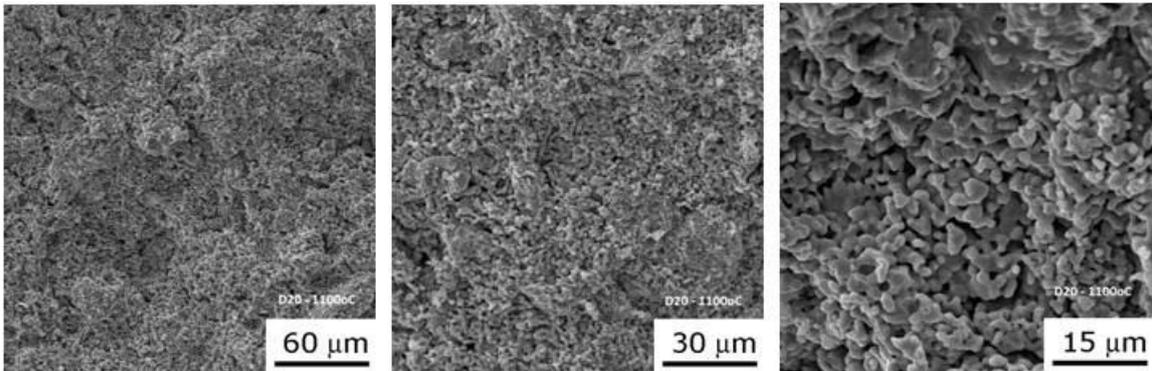
Densidade de 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂ + 1%Ga₂O₃ = 4,5049 g/cm³
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

Tabela 4.20 - Valores de retração linear e de densidade das cerâmicas resultantes do Experimento R2G.

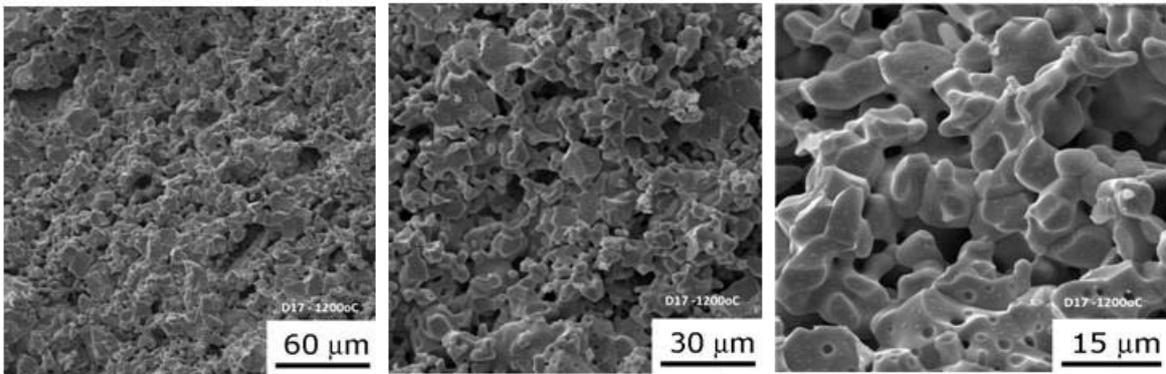
Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear ($R_L \pm 0,01$) (%)	Densidade Aparente ($D_A \pm 0,0002$) (g/cm ³)	Densidade Relativa ($D_R \pm 0,02$) (%)	Porosidade Relativa ($P_R \pm 0,02$) (%)
R2G4	1100	7,65	3,7330	82,47	17,53
R2G2	1200	7,82	3,8907	84,16	15,84
R2G1	1250	6,83	3,4205	75,57	24,43

Densidade de $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2 + 2\%\text{Ga}_2\text{O}_3 = 4,5265 \text{ g/cm}^3$
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

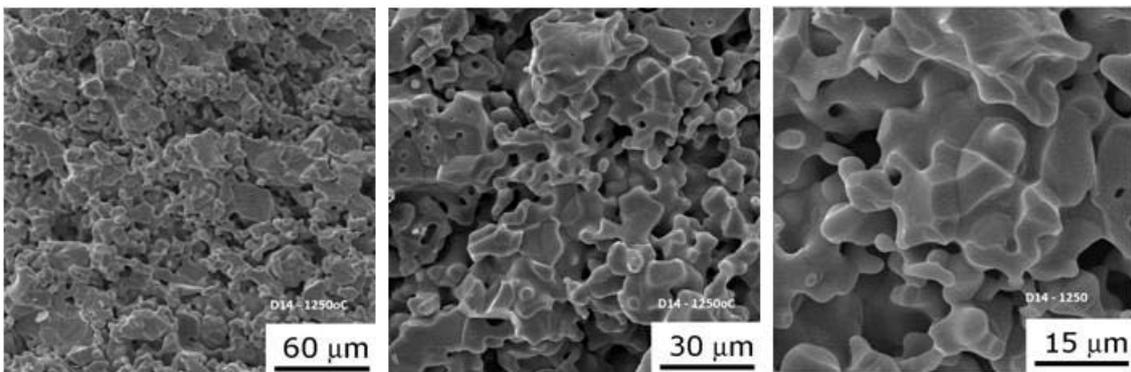
As imagens obtidas por MEV das cerâmicas do Experimento D, F e R2G, sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1200 e 1250 °C são apresentadas nas Figuras 4.35 a 4.37. As microestruturas das cerâmicas confirmam os valores de densidade relativa mostrados nas Tabelas 22 a 24. A análise das imagens indica o aumento do tamanho dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização, que está de acordo com a literatura. Porém, observa-se o efeito da adição de Ga_2O_3 no tamanho de grãos das cerâmicas sinterizadas em 1200 e 1250 °C, quando comparado com as cerâmicas sem adição. No entanto, como observado nas cerâmicas sem adição de Ga_2O_3 , a porosidade diminui com o aumento da temperatura de sinterização até 1200 °C e aumenta na temperatura de sinterização de 1250 °C.



a) Cerâmica D19, sinterizada em 1100 °C.

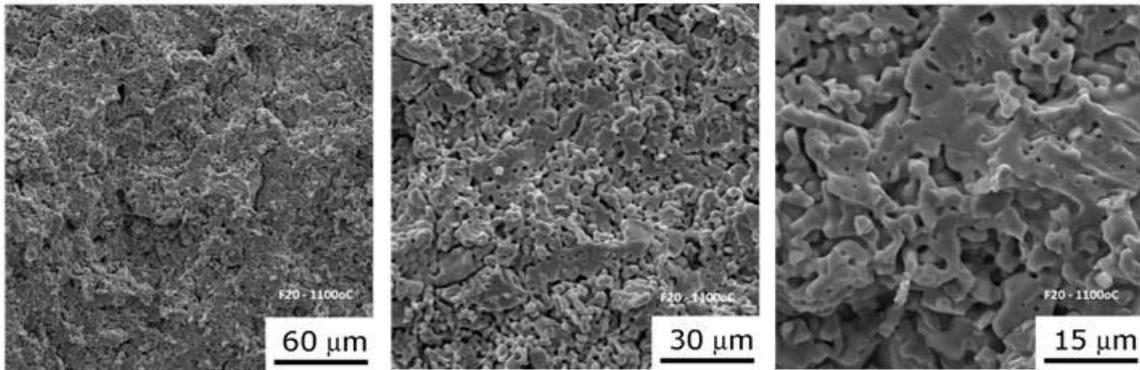


b) Cerâmica D17, sinterizada em 1200 °C.

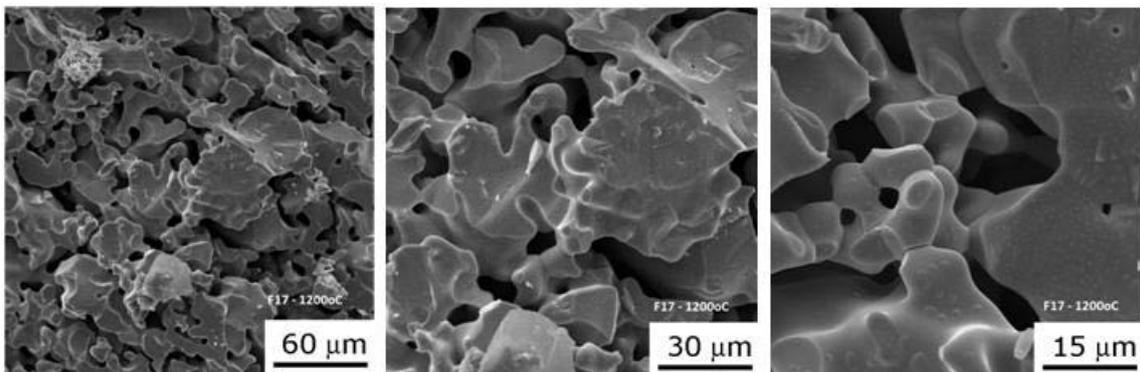


c) Cerâmica D15, sinterizada em 1250 °C.

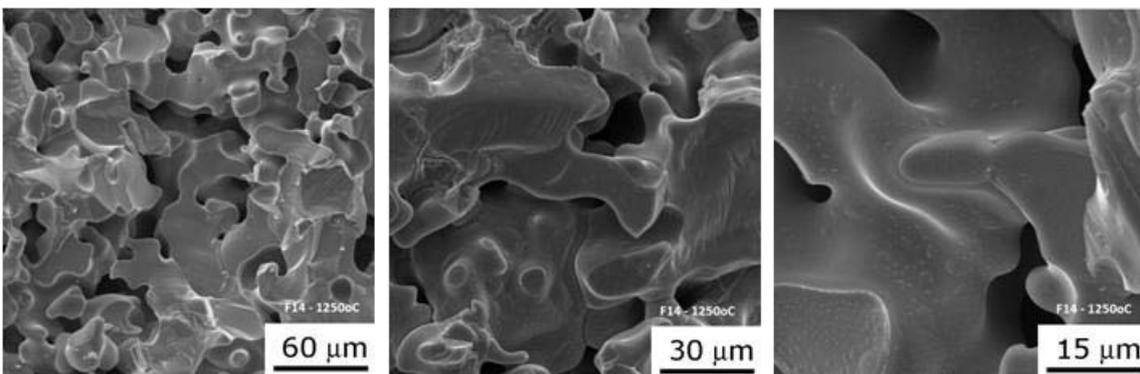
Figura 4.35 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento D, com adição de 0,1 % em mol de Ga_2O_3 .



a) Cerâmica F19, sinterizada em 1100 °C.

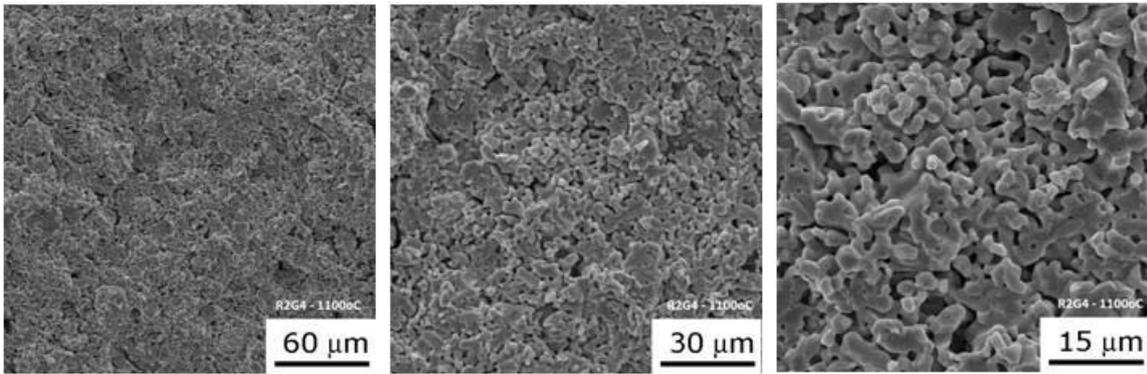


b) Cerâmica F17, sinterizada em 1200 °C.

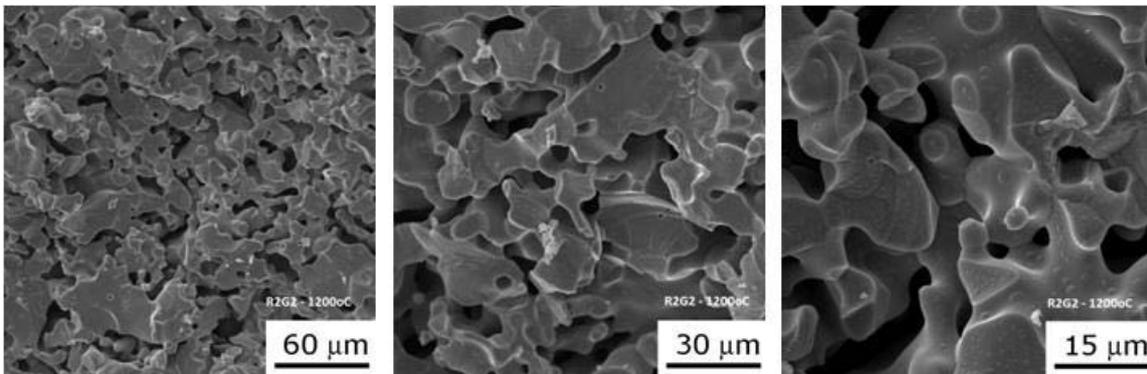


c) Cerâmica F15, sinterizada em 1250 °C.

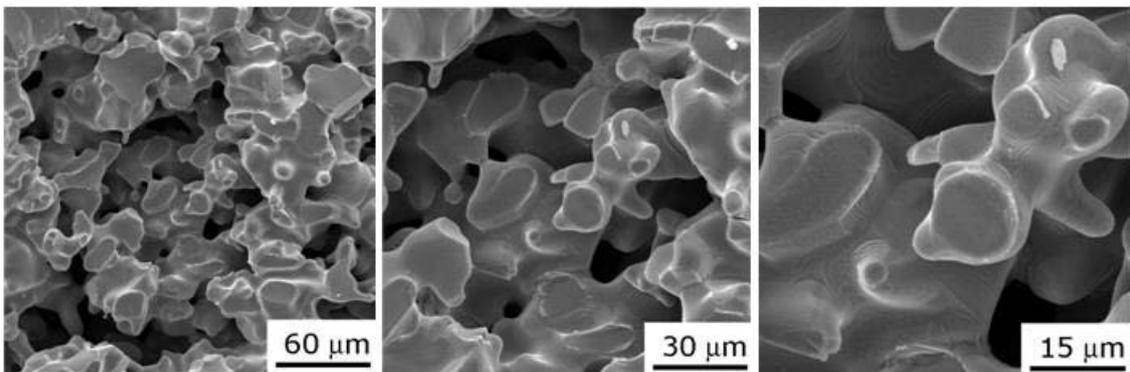
Figura 4.36 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento F, com adição de 1,0 % em mol de Ga_2O_3 .



a) Cerâmica R2G4, sinterizada em 1100 °C.



b) Cerâmica R2G2, sinterizada em 1200 °C.



c) Cerâmica R2G1, sinterizada em 1250 °C.

Figura 4.37 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento R2G, com adição de 2,0 % em mol de Ga_2O_3 .

Os difratogramas de raios X de cerâmicas obtidas a partir de TiO_2 na estrutura cristalina, com adições de Ga_2O_3 e sinterizadas em 1200°C , são mostrados na Figura 4.38. Para facilitar a comparação, são apresentados também os difratogramas de raios X da cerâmica se aditivos e os padrões difratométricos PDF#390291 ($\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$), PDF#791186 ($\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,30}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$) e PDF#881973 ($\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$).

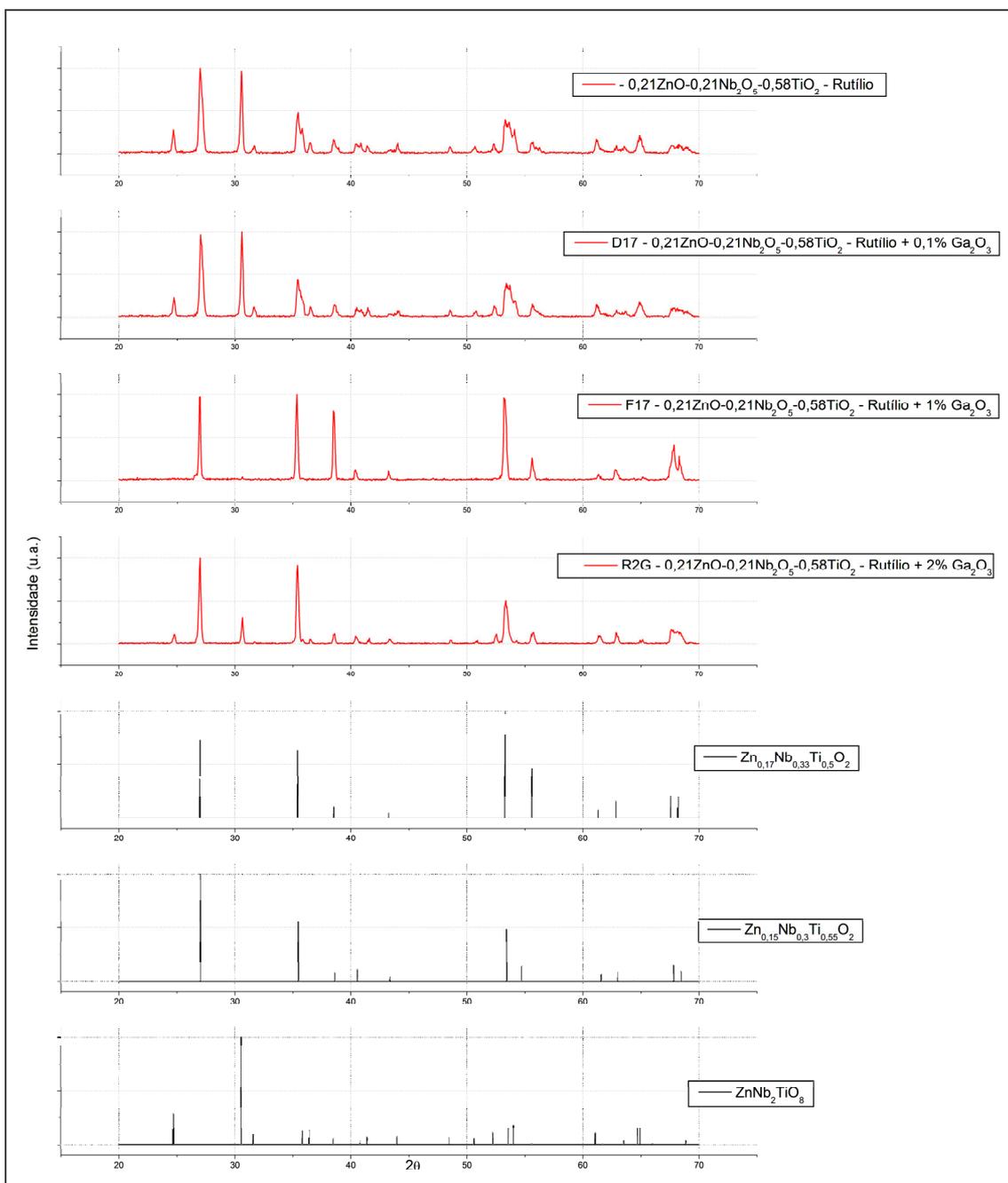


Figura 4.38 – Difratoformas de raios X das cerâmicas sinterizadas em 1200 °C, obtidas a partir de rutílio com adições de Ga₂O₃ e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.

As quantidades relativas das fases cristalinas, obtidas a partir da análise da intensidade dos picos de difração de DRX das cerâmicas com adição de Ga₂O₃ são mostradas na Tabela 4.2.1. A cerâmica com a adição de 1% de óxido de gálio apresentou somente duas fases cristalinas, Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O₂ e Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O₂, enquanto que as demais cerâmicas apresentaram três fases cristalinas: Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O₂, Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O₂ e ZnNb₂TiO₈.

Tabela 4.21 - Quantidades relativas de fases cristalinas obtidas a partir de DRX de cerâmicas obtidas nos experimentos D, F e R2G.

Código da amostra	Quantidade de Ga₂O₃ (% em mol)	Temperatura de sinterização (°C)	Quantidade relativa de fases cristalinas (%)
B17	0	1200	42 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 42 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂ 16 % ZnNb ₂ TiO ₂
D17	0,1	1200	38 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 38 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂ 24 % ZnNb ₂ TiO ₂
F17	1,0	1200	56 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 44 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂
R2G2	2,0	1200	47 % Zn _{0,15} Nb _{0,3} Ti _{0,55} O ₂ 47 % Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂ 6 % ZnNb ₂ TiO ₂

Os resultados de medição das propriedades dielétricas em microondas e também os valores de constante dielétrica corrigida (Equação 2.9) em função da porosidade obtida para as cerâmicas dos Experimentos D, F e R2G são apresentados nas Tabelas 4.22 a 4.24. As cerâmicas D17 e R2G1 apresentam os maiores valores de constante dielétrica. A adição do óxido de gálio provocou um aumento significativo nos valores do fator de qualidade. Quando comparados à cerâmica B17, sinterizada em 1200 °C e sem adição de Ga₂O₃, os valores do coeficiente térmico não apresentaram variações significativas

Tabela 4.22 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento D.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	D19	12,59	5,21	30,14	6,793	19,65	1181	4,701	*	*
1200	D17	12,43	5,26	42,70	5,701	29,78	2588	4,018	*	273,3
1250	D15	12,74	5,26	38,60	5,872	24,21	2522	4,099	*	*

* não foi medido

Tabela 4.23 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento F.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	F19	12,11	5,07	38,46	6,208	32,42	3092	4,344	*	*
1200	F17	12,65	5,28	39,05	5,910	25,21	2827	4,086	0,87 (4,89,-5,76)	268,8
1250	F15	12,93	5,63	35,69	5,885	20,93	2625	4,141	*	*

* não foi medido

Tabela 4.24 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento R2G.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1100	R2G4	11,90	4,73	35,64	6,788	26,66	2599	4,645	*	*
1200	R2G2	12,20	5,11	35,40	6,421	27,34	3023	4,216	*	257,8
1250	R2G1	11,73	4,59	42,71	6,357	27,60	2943	4,309	1,00 (4,88,-5,88)	*

* não foi medido

A Figura 4.39 mostra os comportamentos da frequência de ressonância em função da variação da temperatura dos ressoadores dielétricos D17, F17 e R2G2. Todos os RDs apresentaram uma variação aproximadamente linear da frequência com a temperatura.

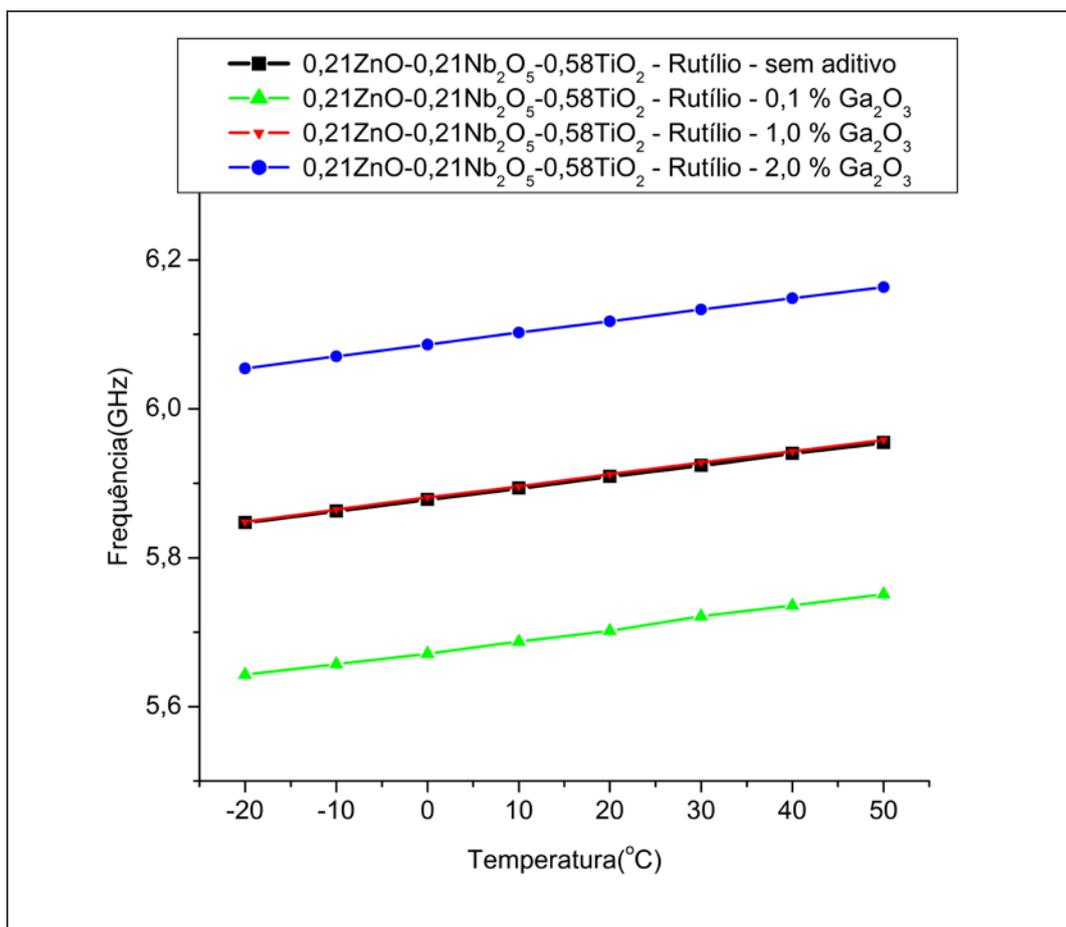


Figura 4.39 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura para os RDs D17, F17 e R2G1.

As curvas de sintonia da frequência de ressonância dos RDs F19 e R2G1, que varia em função da distância entre o topo da amostra e o disco sintonizador, são mostrados nas Figuras 4.40 e 4.41. Nestas Figuras são apresentadas: as curvas com os valores experimentais e as curvas teóricas segundo os modelos POSP e RES. Observa-se uma maior concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo POSP. Estas curvas apresentam a faixa de frequência para utilização dos RDs em circuitos de microondas possibilitando a sintonia da frequência de operação: entre 4,89 e 5,76 GHz (F19) e 4,88 e 5,88 GHz (R2G1).

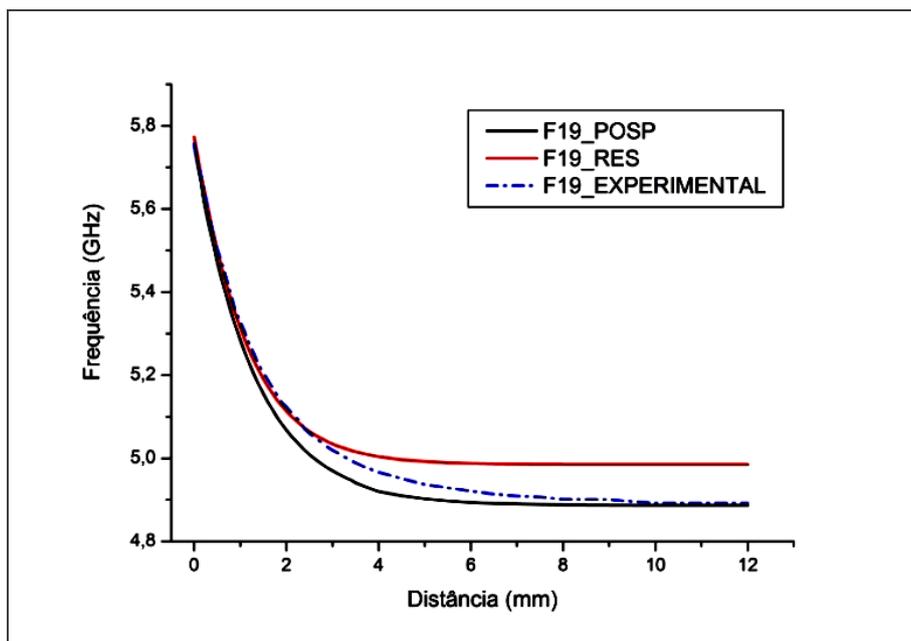


Figura 4.40 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância da tampa da caixa de teste para a amostra F19.

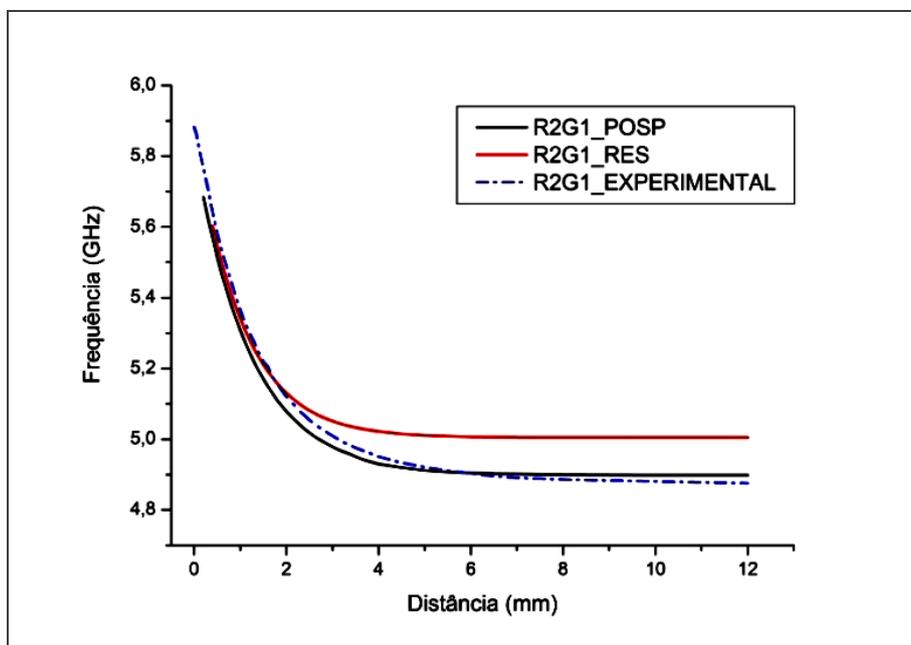


Figura 4.41 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da distância da tampa da caixa de teste para o RD R2G1.

4.2.4.1 Sinopse das características e propriedades das cerâmicas do tipo B – TiO₂ na fase rutilo) com adições de Ga₂O₃

Entre as cerâmicas selecionadas para a obtenção dos parâmetros de propriedades dielétricas, todos os RDs (D17, F17 e R2G2) apresentaram as fases cristalinas $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ e $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$. No entanto, apenas o RD F17 não apresentou a presença da fase cristalina $ZnNb_2TiO_8$.

Em relação ao RD obtido com o óxido de titânio na fase rutilo e sem a adição de Ga₂O₃, B17, os valores do fator de qualidade aumentaram com adição de Ga₂O₃. Dentre as cerâmicas sinterizadas em 1200 °C, o RD com a adição de 2% de Ga₂O₃ apresentou o maior valor de fator de qualidade e o menor valor de coeficiente térmico.

4.2.5 Estudo da influência de adições de CoO em cerâmicas do tipo A – TiO₂ na fase cristalina anatásio

Neste experimento o objetivo foi estudar a influência da adição de 0,1 e 1,0 % em mol de CoO nas características da microestruturas, fases cristalinas e nas propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas.

As principais características das cerâmicas e condições de processamento adotadas para a execução do Experimento AE estão resumida na Tabela 4.25. Neste caso, as temperaturas de sinterização foram diferentes das adotadas nos experimentos anteriores, pois as investigações preliminares mostraram que as cerâmicas sinterizadas em temperaturas menores não ressoaram.

Tabela 4.25 - Resumo das características e parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de CoO.

Experimento	AE			AG		
Composição química	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 0,1%CoO			0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 1,0%CoO		
Fase TiO₂	Anatásio			Anatásio		
Temperatura (°C) Tempo de sinterização - 3h	1250	1300	1350	1250	1300	1350
Amostras	AE3	AE2	AE1	AG3	AG2	AG1

Os valores de retração linear e de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas segundo os procedimentos AE e AG são mostrados nas Tabelas 4.26 e 4.27. A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes. Para a determinação da densidade relativa considerou-se o valor

da densidade teórica dos compostos. Os resultados indicaram uma maior densificação das cerâmicas com a adição 1,0 % em mol de CoO.

Tabela 4.26 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento AE.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear ($R_L \pm 0,01$) (%)	Densidade Aparente ($D_A \pm 0,0002$) (g/cm^3)	Densidade Relativa ($D_R \pm 0,02$) (%)	Porosidade Relativa ($P_R \pm 0,02$) (%)
AE3	1250	12,78	4,0776	93,86	6,14
AE2	1300	14,00	4,1819	96,26	3,74
AE1	1350	14,78	4,2702	98,29	1,17

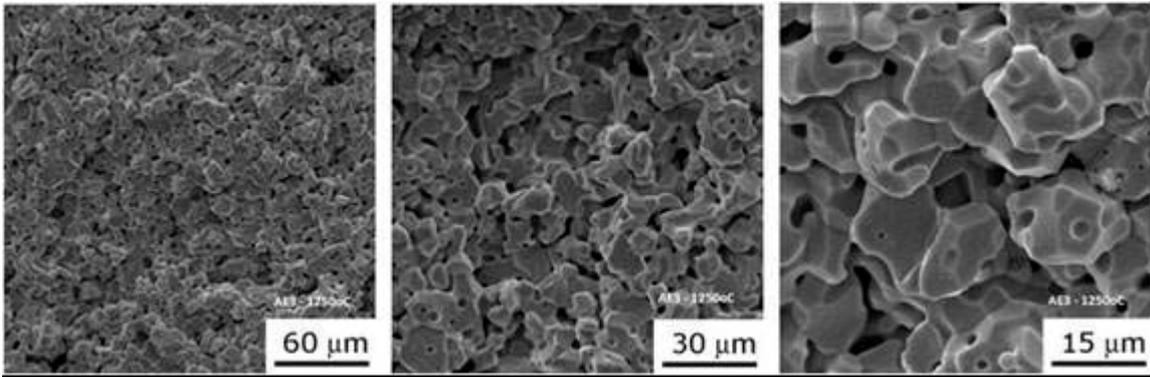
* Densidade de $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2 + 0,1\%\text{CoO} = 4,3445 \text{ g/cm}^3$
Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

Tabela 4.27 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento AG.

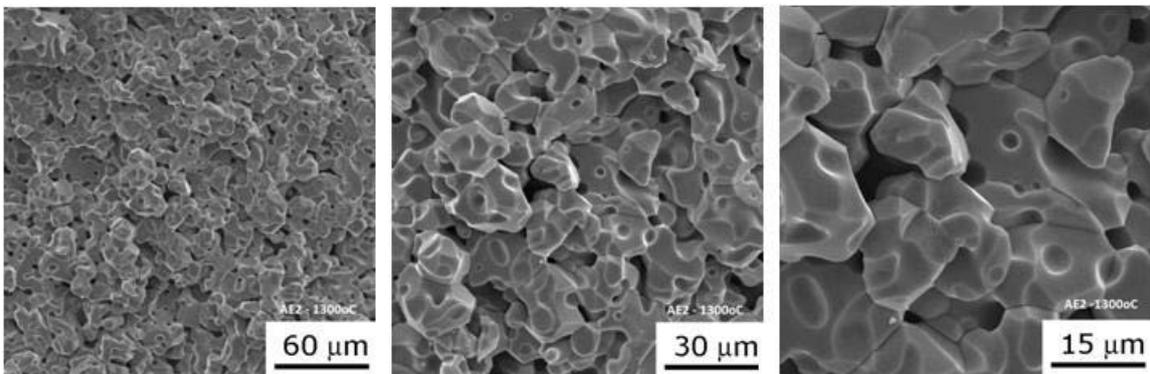
Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear ($R_L \pm 0,01$) (%)	Densidade Aparente ($D_A \pm 0,0002$) (g/cm^3)	Densidade Relativa ($D_R \pm 0,02$) (%)	Porosidade Relativa ($P_R \pm 0,02$) (%)
AG3	1250	15,93	4,2992	98,69	1,31
AG2	1300	16,07	4,2648	97,90	2,10
AG1	1350	15,85	4,3561	96,98	3,02

* Densidade de $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2 + 0,1\%\text{CoO} = 4,3561 \text{ g/cm}^3$
Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

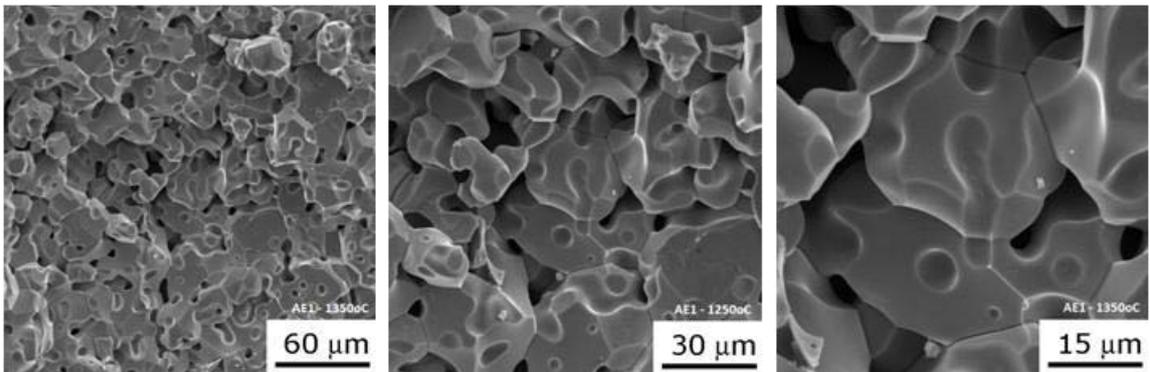
As Figuras 4.42 (a, b e c) apresentam as imagens obtidas por micrografias eletrônicas de varredura para as cerâmicas do Experimento AE, sinterizadas nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350°C. Observa-se que a microestrutura das amostras apresenta um aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de sinterização.



a) Cerâmica AE3, sinterizada em 1250 °C.



b) Cerâmica AE2, sinterizada em 1300 °C.



c) Cerâmica AE1, sinterizada em 1350 °C.

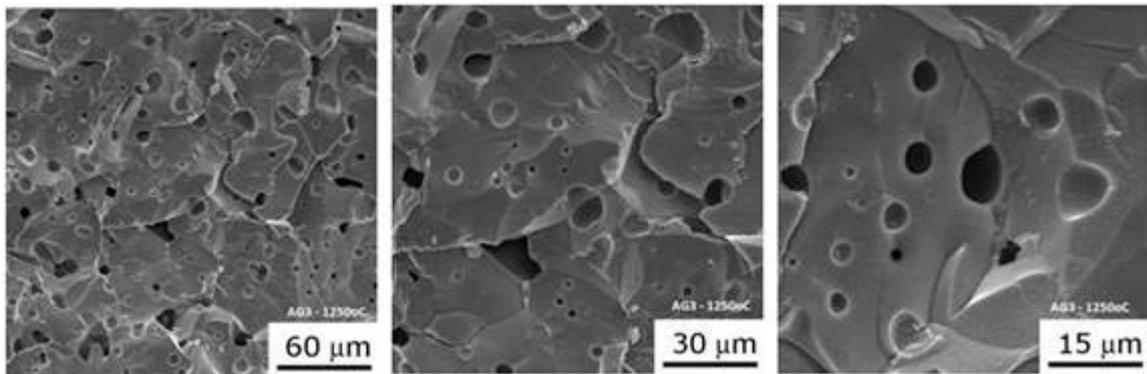
Figura 4.42 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AE, com adição de 0,1 % em mol de CoO.

As imagens obtidas por MEV das cerâmicas do Experimento AG, sinterizadas nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350°C são mostradas nas Figuras 4.43 (a, b e c). Observa-se que a microestrutura das cerâmicas apresenta coalescência dos grãos. Neste caso é difícil identificar os tamanhos dos grãos. Para isto seria necessária a revelação dos contornos de grãos em amostras com as superfícies polidas e com ataque químico.

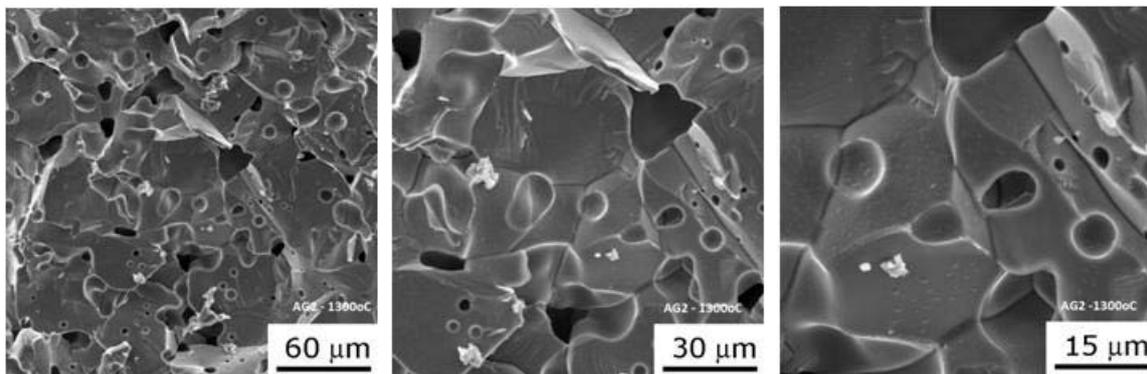
A Figura 4.44 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas AE2 e AG2 sinterizadas em 1300°C e dos padrões difratométricos PDF#390291 ($Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$), PDF#791186 ($Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$) e PDF#881973 ($ZnNb_2TiO_8$). As identificações dos picos de difração de raios X revelam que as cerâmicas possuem duas fases cristalinas com a composição química de $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$ e $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$.

As quantidades relativas das fases cristalinas, obtidas a partir da análise da intensidade dos picos de difração de DRX das cerâmicas com adição de CoO são apresentadas na Tabela 4.28.

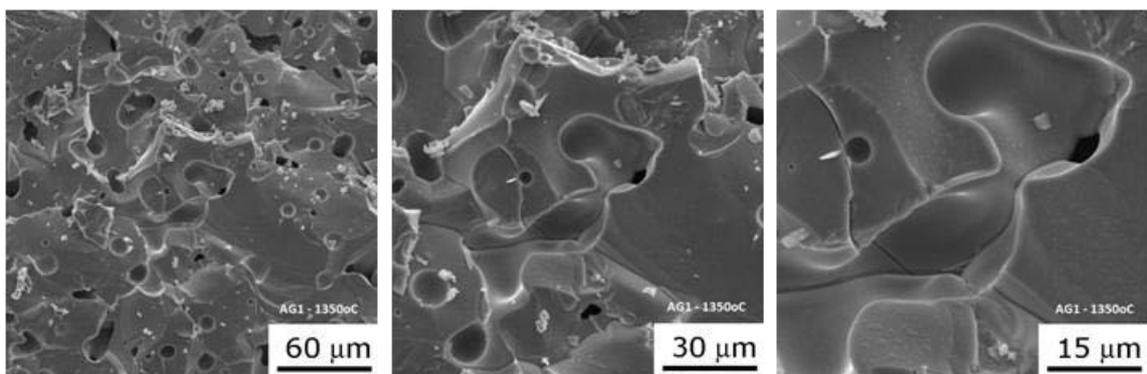
Observa-se que a quantidade relativa da fase cristalina aumenta discretamente em função da quantidade de CoO adicionado.



a) Cerâmica AG3, sinterizada em 1250 °C.



b) Cerâmica AG2, sinterizada em 1300 °C.



c) Cerâmica AG1, sinterizada em 1350 °C.

Figura 4.43 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento AG, com adição de 1,0 % em mol de CoO.

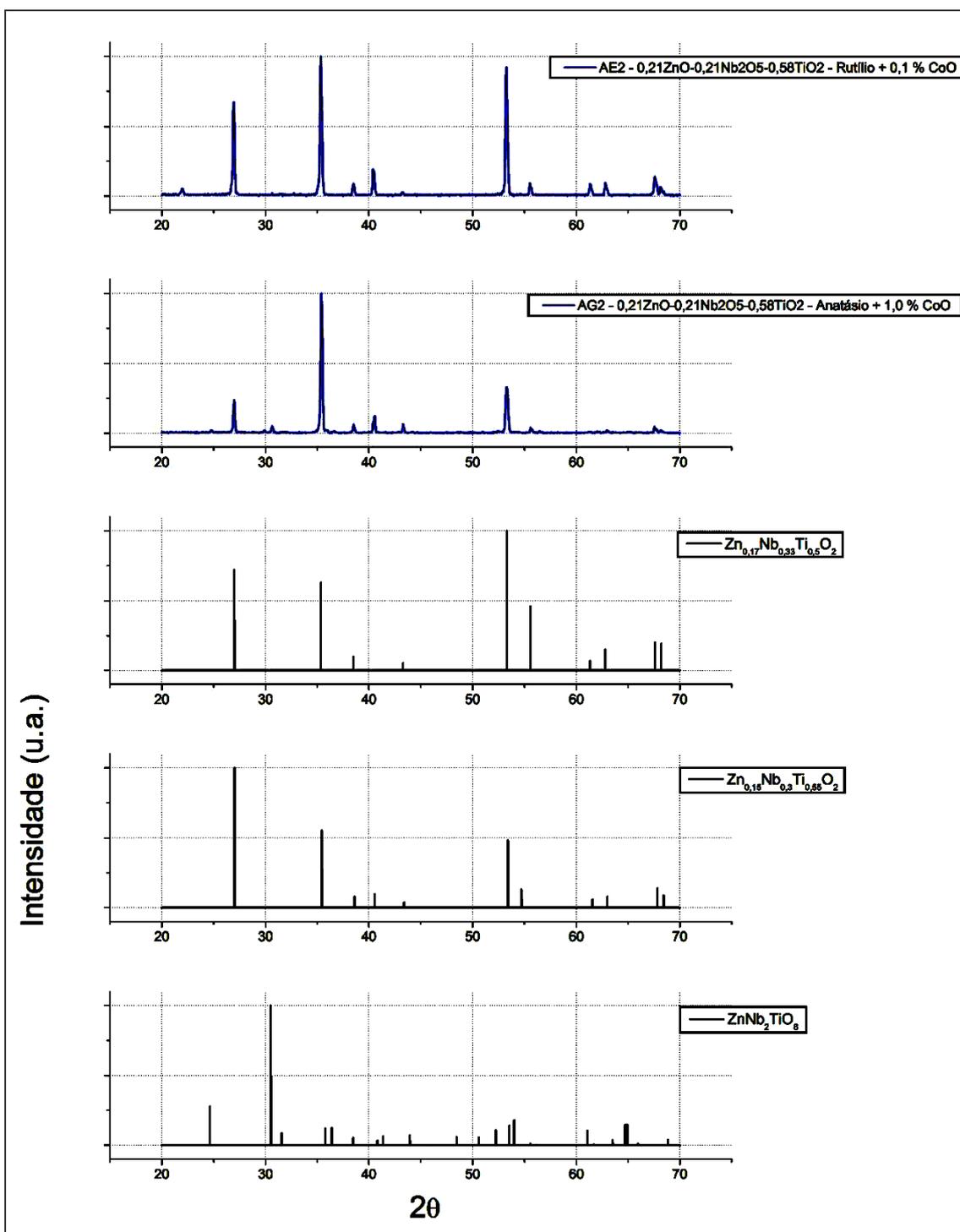


Figura 4.44 – Difratoogramas de raios X das cerâmicas obtidas a partir de TiO_2 - anatásio com adições de CoO e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.

Tabela 4.28 - Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas a partir de DRX das cerâmicas obtidas a partir de TiO_2 - anatásio com adição de CoO .

Código da amostra	Quantidade de CoO (% em mol)	Temperatura de sinterização ($^{\circ}\text{C}$)	Quantidade relativa de fases cristalinas (%)
A17	0	1300	50 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 50 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$
AE2	0,1	1300	50 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 50 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$
AG2	1,0	1300	52 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 46 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 2 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$

As Tabelas 4.29 e 4.30 apresentam os resultados de medição das propriedades dielétricas e também os valores de constante dielétrica corrigida (Equação 2.9) em função da porosidade obtida para as cerâmicas do Experimento AE e AG, respectivamente. As cerâmicas apresentaram valores altos de constante dielétrica (maiores que 61). No entanto, os valores de Q foram muito menores para as cerâmicas sinterizadas em 1350°C .

O valor do coeficiente térmico foi menor para a cerâmica sinterizada em 1300°C com adição de 0,1 % em mol de CoO .

Tabela 4.29 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 0,1 % (em mol) de CoO.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1250	AE3	11,26	4,64	62,50	5,294	56,88	2734	3,688	*	*
1300	AE2	11,23	4,77	61,65	5,241	58,27	2782	3,661	0,78 (4,18,-4,96)	256,01
1350	AE1	11,14	4,54	79,58	4,777	78,21	1072	3,655	*	*

* não foi medido

Tabela 4.30 – Parâmetros de microondas das cerâmicas com adição de 1,0 % (em mol) de CoO.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1250	AG3	10,93	4,66	71,82	5,086	70,44	2381	3,672	*	*
1300	AG2	10,93	4,52	71,57	5,086	69,36	1854	3,566	0,69 (3,99-4,68)	267,1
1350	AG1	10,94	4,54	69,89	5,129	66,79	267	3,586	*	*

* não foi medido

A Figura 4.45 mostra os comportamentos da frequência de ressonância em função a temperatura das cerâmicas com TiO₂ na fase cristalina anatásio, com adições de CoO (0,1 e 1,0 % em mol) e sinterizadas em 1300 °C. Todos os RDs apresentam variação já não tão linear (em comparação com os exemplares anteriores) da frequência de ressonância em função da temperatura (na faixa de -20 e 50 °C), independente das quantidades de fases cristalinas.

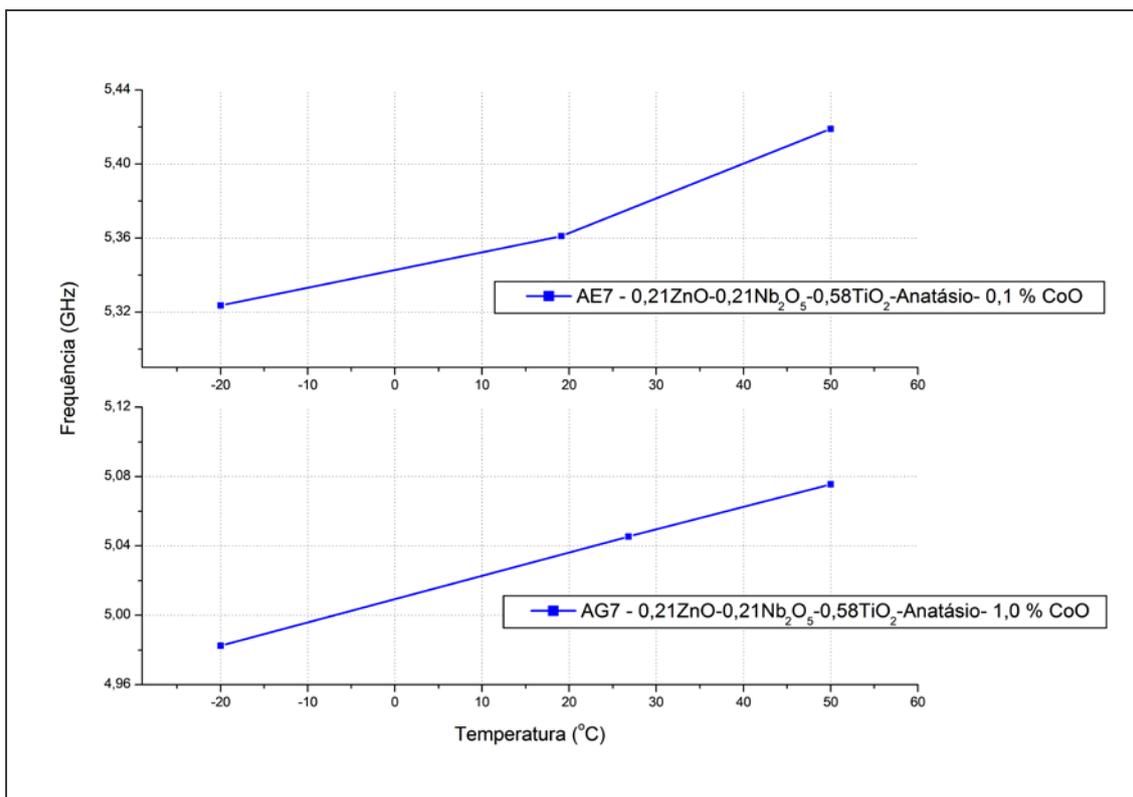


Figura 4.45 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura das cerâmicas AE7 e AG7.

As curvas de sintonia da frequência de ressonância dos RDs AG7 e AE7 (TiO_2 na fase rutilo, com a adição de 0,1% de CoO e sinterizada em $1300\text{ }^\circ\text{C}$), que varia em função da distância entre o topo da amostra e o disco metálico inserido na tampa da caixa de teste, são mostradas nas Figuras 4.46 e 4.47. Nestas Figuras são apresentadas as curvas com os valores experimentais e as curvas teóricas segundo os modelos POSP e RES. Observa-se uma maior concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo POSP na parte mais linear das curvas. Estas curvas apresentam a faixa de frequência para utilização dos RDs em circuitos de microondas possibilitando a sintonia da frequência de operação: entre 4,18 e 4,96 GHz (AE7) e 3,99 e 4,68 GHz (AG7).

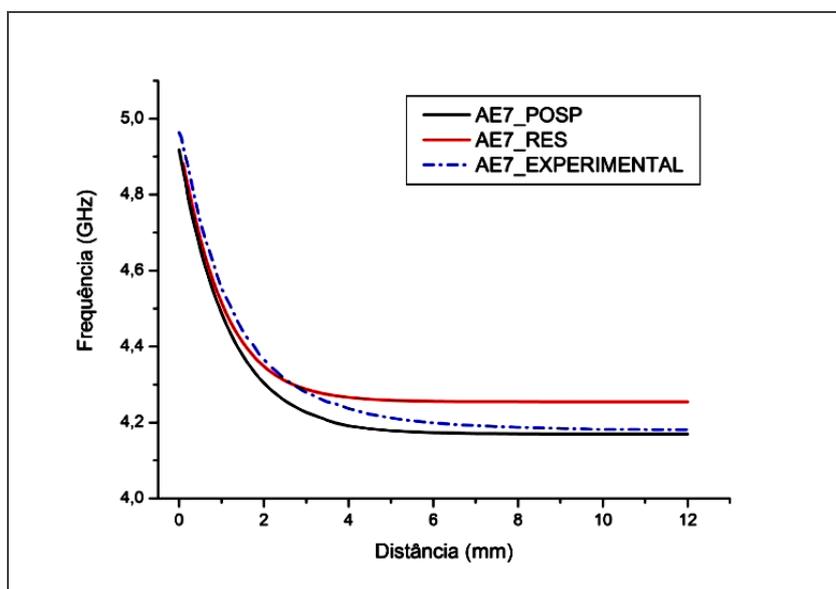


Figura 4.46 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância entre o topo do RD e o disco sintonizador da caixa de teste para a amostra AE7, sinterizada em 1300 °C.

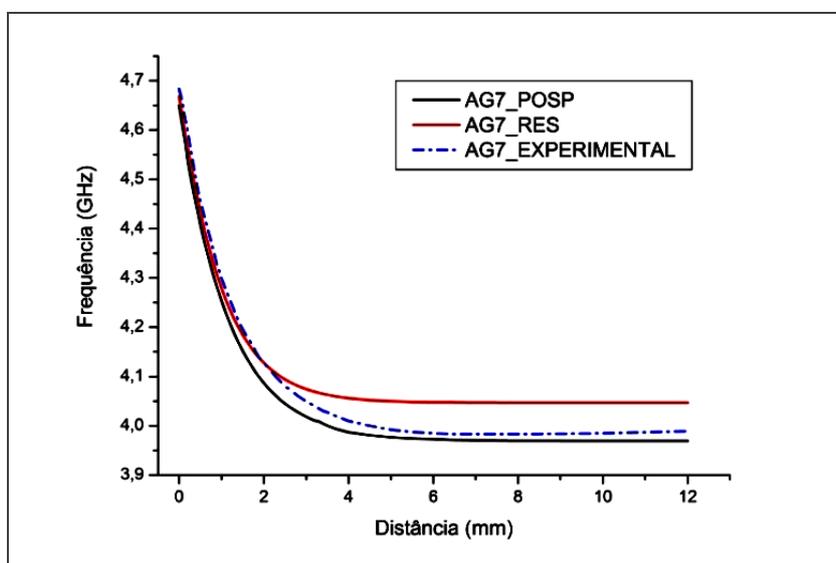


Figura 4.47 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância entre o topo do RD e o disco sintonizador da caixa de teste para a amostra AG7, sinterizada em 1300 °C.

4.2.5.1 Sinopse das características das cerâmicas tipo A – TiO₂ na fase cristalina anatásio com adições de CoO

As cerâmicas com adições de CoO apresentaram as fases cristalinas Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O₂ e Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O₂ em quantidades relativas próximas, a cerâmica com a adição de 1% de CoO apresentou um pequeno valor da fase cristalina ZnNb₂TiO₈.

Os valores de densidade relativa das cerâmicas aumentaram em função da quantidade de CoO.

As cerâmicas apresentaram valores maiores da constante dielétrica (entre 61 e 80), com a adição de CoO.

O valor do coeficiente térmico da frequência de ressonância foi menor para a cerâmica sinterizada em 1300 °C com adição de 0,1 % em mol de CoO.

4.2.6 Estudo da influência de adições de CoO em cerâmicas do tipo B – TiO₂ fase rutilio)

O objetivo desta investigação foi estudar a influência da adição de 0,1 e 1,0 % em mol de CoO, nas características da microestruturas, fases cristalinas e nas propriedades dielétricas em microondas de cerâmicas obtidas a partir da composição 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂, onde foi utilizado o TiO₂ na fase cristalina rutilio.

A Tabela 4.31 sintetiza as principais características das amostras e parâmetros de sinterização adotadas para as execuções dos Experimentos E e G.

Tabela 4.31 - Resumo das características e parâmetros de processamento dos experimentos realizados com a adição de CoO.

Experimento	E			G		
Composição química	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 0,1%CoO			0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂ + 1,0%CoO		
Fase TiO ₂	Rutilio			Rutilio		
Temperatura (°C)	1300	1350	1375	1300	1350	1375
Tempo de sinterização - 3h						
Amostras	E13	E15	E9	G13	G15	G9

As Tabelas 4.32 4.33 apresentam os valores de retração linear e de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas segundo os procedimentos adotados no Experimento E e G. A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes. Para a determinação da densidade relativa considerou-se o valor da densidade teórica dos compostos. Os valores de densidade relativa obtidos são muito menores do que aqueles almejados neste estudo. Não houve indicação da influência da quantidade de CoO na densificação destas cerâmicas .

Tabela 4.32 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento E.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear ($R_L \pm 0,01$) (%)	Densidade Aparente ($D_A \pm 0,0002$) (g/cm^3)	Densidade Relativa ($D_R \pm 0,02$) (%)	Porosidade Relativa ($P_R \pm 0,02$) (%)
E13	1300	5,77	3,3578	74,88	25,12
E15	1350	5,05	3,3219	74,08	25,92
E9	1375	1,50	3,2922	73,42	26,58

Densidade de $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2 + 0,1\%\text{CoO} = 4,4843 \text{ g/cm}^3$
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

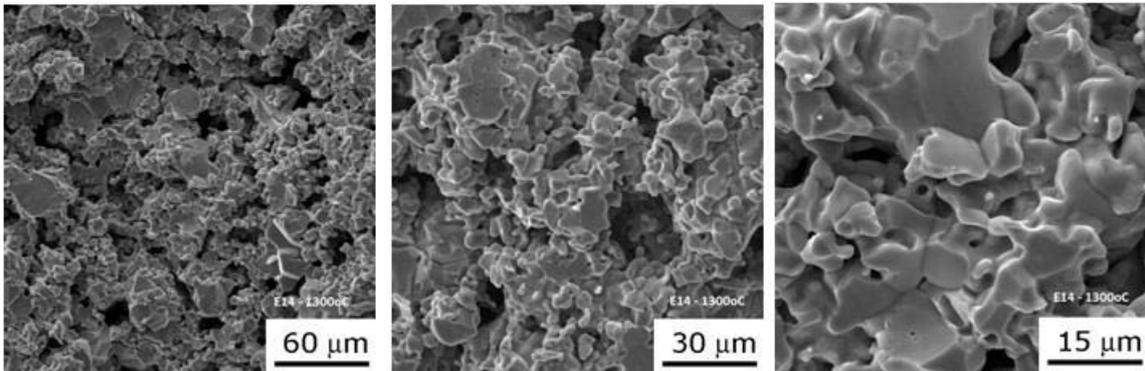
Tabela 4.33 - Valores de retração linear e densidade das cerâmicas resultantes do Experimento AG.

Código da amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Retração Linear ($R_L \pm 0,01$) (%)	Densidade Aparente ($D_A \pm 0,0002$) (g/cm^3)	Densidade Relativa ($D_R \pm 0,02$) (%)	Porosidade Relativa ($P_R \pm 0,02$) (%)
G13	1300	2,43	3,0880	68,31	31,69
G15	1350	2,77	3,1683	70,06	29,94
G9	1375	2,74	4,5206	70,44	29,56

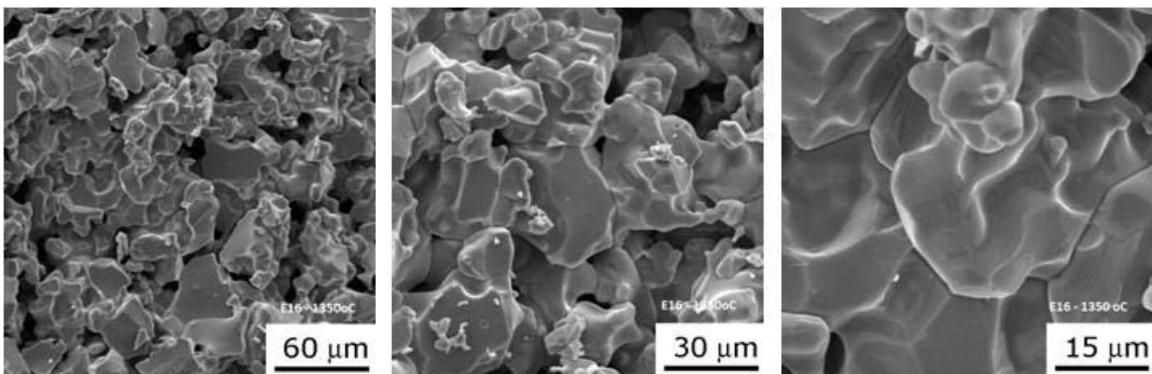
Densidade de $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2 + 0,1\%\text{CoO} = 4,5206 \text{ g/cm}^3$
 Tempo de sinterização das cerâmicas = 3 horas

As Figuras 4.48 e 4.49 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as cerâmicas do Experimento E e G, sinterizadas nas temperaturas de 1300, 1350 e 1375°C. As microestruturas das cerâmicas confirmam os valores de densidade relativa mostrados nas Tabelas 36 a 37, ou seja, valores muito baixos de densidade relativa para todas as cerâmicas

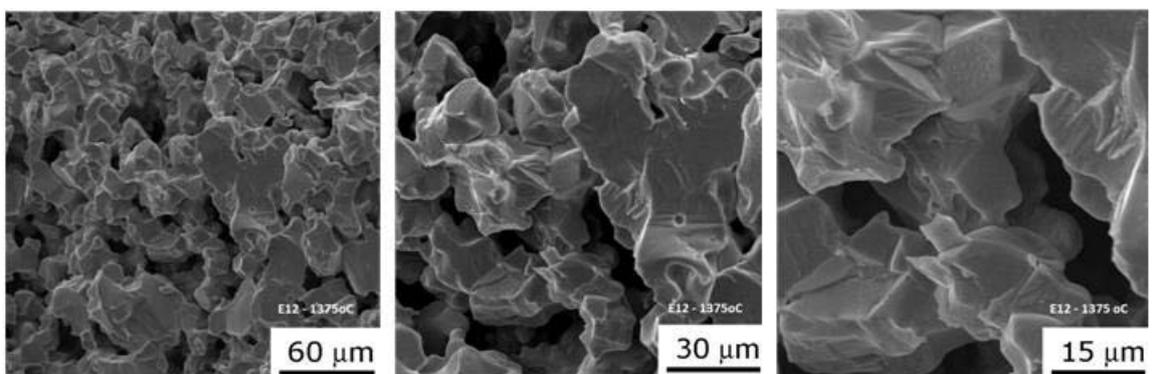
sinterizadas. Observa-se o crescimento de grãos em função da temperatura para todas as cerâmicas. No entanto, as microestruturas das cerâmicas com adição de 1,0 % em mol de CoO apresentaram um crescimento grande dos grãos. Este resultado indica que este aditivo contribui para o aumento do crescimento de grãos. Comparando estas microestruturas com aquelas mostradas nas Figuras 4.35 e 4.36 (para cerâmicas com adição de Ga_2O_3) pode ser observado uma menor densificação e grãos muito maiores nas cerâmicas com adição de CoO.



a) Cerâmica E13, sinterizada em 1300 °C.

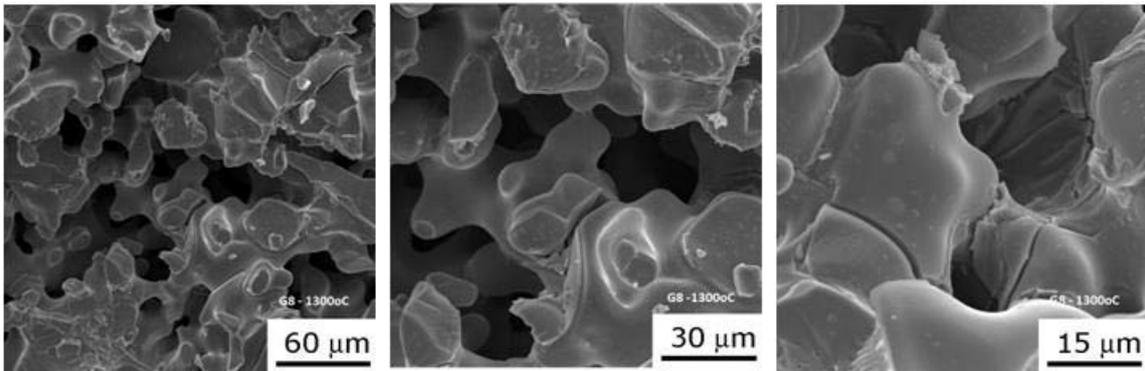


b) Cerâmica E15, sinterizada em 1350 °C.

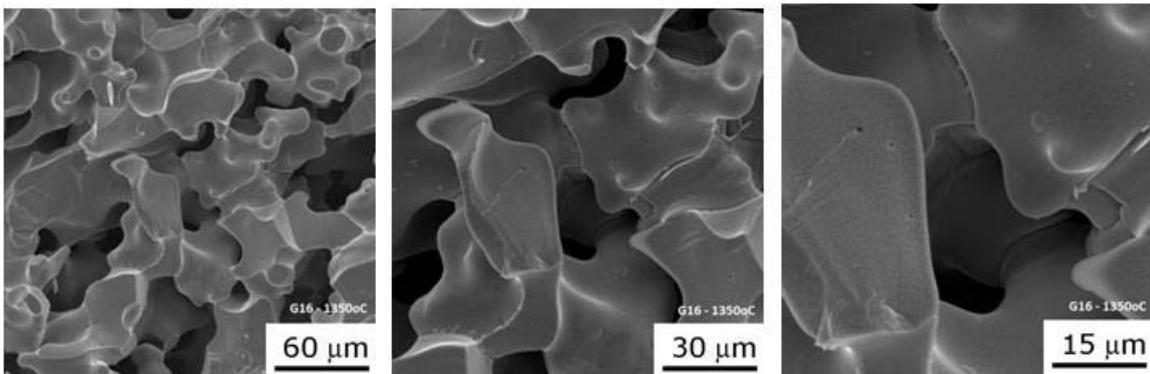


c) Cerâmica E9, sinterizada em 1375 °C.

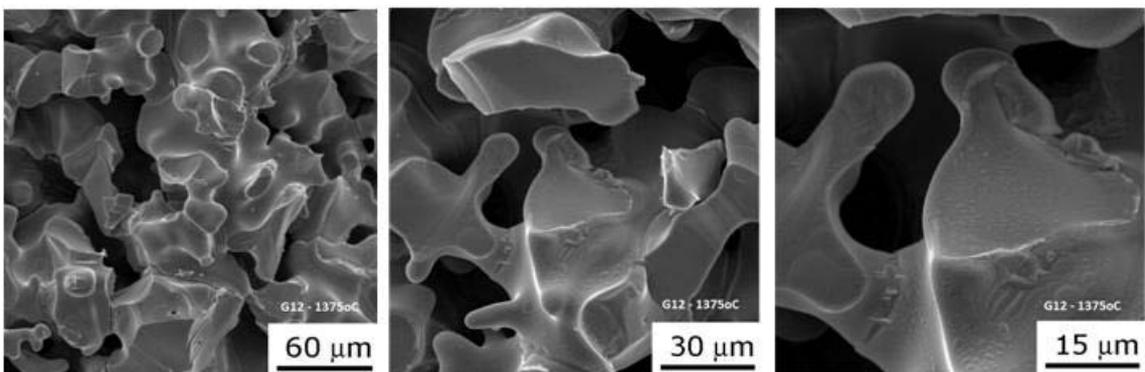
Figura 4.48 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento E, com adição de 0,1 % em mol de CoO.



a) Cerâmica G13, sinterizada em 1300 °C.



b) Cerâmica G15, sinterizada em 1350 °C.



c) Cerâmica G9, sinterizada em 1350 °C.

Figura 4.49 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas do Experimento G, com adição de 0,1 % em mol de CoO.

A Figura 4.50 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas dos Experimentos E13 e G13 sinterizadas em 1300 °C e dos padrões difratométricos PDF#390291 ($Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$), PDF#791186 ($Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$) e PDF#881973 ($ZnNb_2TiO_8$). As identificações dos picos de difração de raios X indicam que as cerâmicas possuem duas fases cristalinas: $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$ e $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$. A cerâmica sem adição de CoO (B17) apresentou também a fase cristalina $ZnNb_2TiO_8$. Este resultado indica que a adição de óxido de cobalto nas quantidades utilizadas inibe a formação desta fase cristalina.

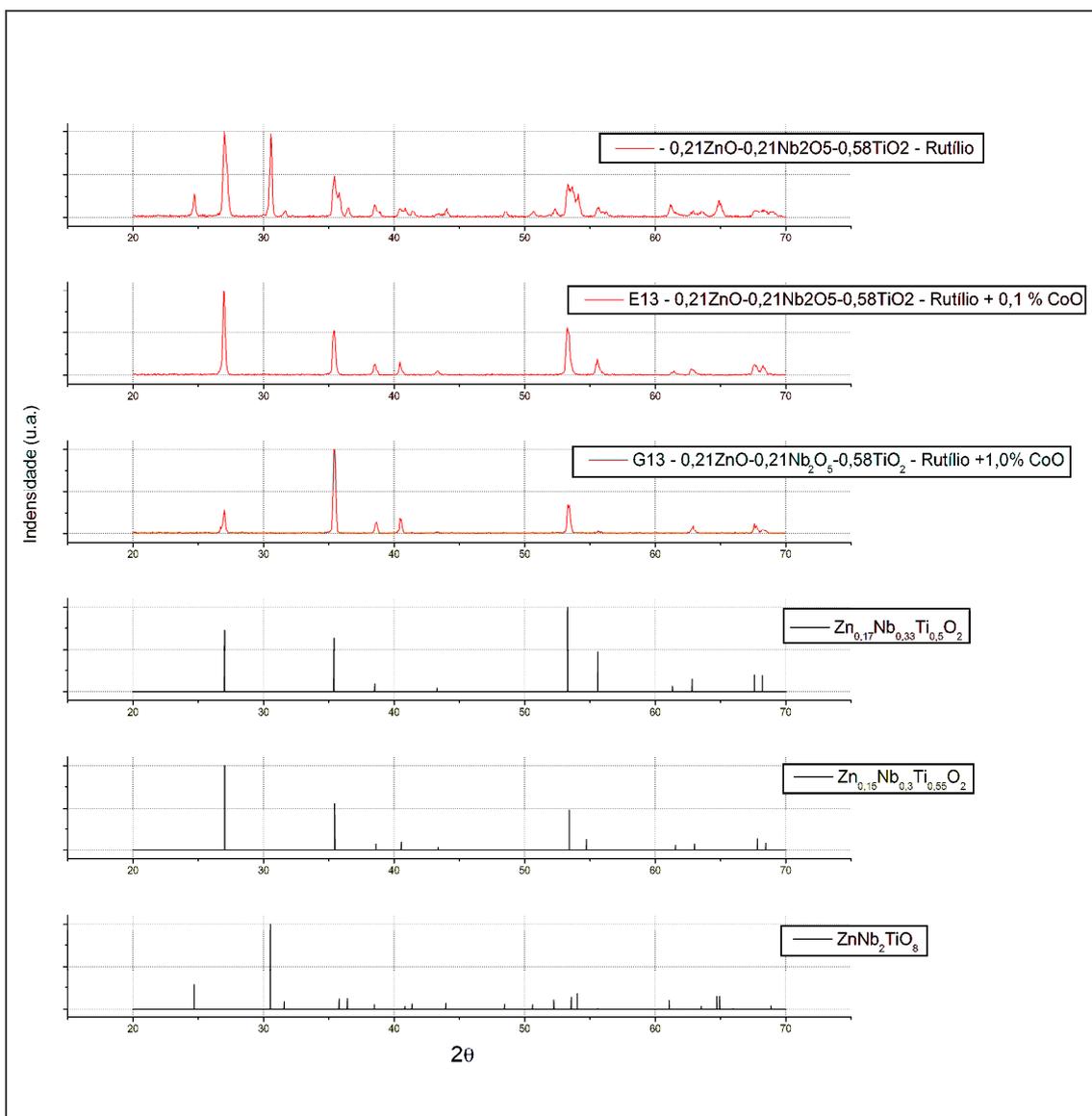


Figura 4.50 – Difratomogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em 1200 °C, obtidas a partir de TiO_2 - rutílio com adições de CoO e dos materiais existentes no banco de dados ICSD.

As quantidades relativas das fases cristalinas, obtidas a partir da análise da intensidade dos picos de difração de DRX das cerâmicas com adição de CoO são apresentadas na Tabela 4.34.

Tabela 4.34 - Quantidades relativas das fases cristalinas obtidas por DRX das cerâmicas obtidas a partir de TiO_2 - rutílio com adição de CoO.

Código da amostra	Quantidade de CoO (% em mol)	Temperatura de sinterização (°C)	Quantidade relativa de fases cristalinas (%)
B17	0	1300	42 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 42 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ 16 % $ZnNb_2TiO_2$
E13	0,1	1300	52 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 48 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$
G13	1,0	1300	51 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 49 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$

As Tabelas 4.35 e 4.36 apresentam os resultados de medição das propriedades dielétricas em microondas e também os valores de constante dielétrica corrigida (Equação 2.9) em função da porosidade obtida para as cerâmicas do Experimento E e G. Não foi encontrada relação coerente entre os valores de ϵ_r e Q e a densidade relativa e a quantidade de CoO adicionada na cerâmica. No entanto, entre as cerâmicas em que foram medidas a variação de frequência com a temperatura, o menor valor de τ_f foi obtido para o RD sinterizado em 1350 °C e com adição de 0,1 % em mol de CoO.

Tabela 4.35 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento E.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1300	E13	12,67	5,32	36,46	5,695	23,28	635	4,055	*	*
1350	E15	12,76	5,77	37,91	5,652	23,75	2608	4,017	*	244,3
1375	E9	12,83	5,60	40,19	5,581	24,76	2445	4,060	*	*

* não foi medido

Tabela 4.36 – Parâmetros de propriedades dielétricas em microondas das cerâmicas do Experimento G.

Temp. Sint. (°C)	RD	Diâmetro (D ± 0,01) (mm)	Altura (H ± 0,01) (mm)	Constante Dielétrica			Fator de Qualidade		Faixa de Sintonia (GHz)	Coeficiente Térmico τ_f (ppm/°C) (± 1,5)
				Medida $\epsilon_r \rightarrow$ (± 0,3)	f (GHz) (± 0,003)	Corrigida ϵ_r' (± 0,3)	Q \rightarrow	f (GHz) (± 0,003)		
1300	G13	13,12	5,49	34,44	6,056	18,77	2867	4,171	0,92 (4,72,-5,64)	*
1350	G15	13,13	5,57	35,81	5,883	20,39	2949	4,353	*	282,7
1375	G9	13,13	5,40	34,34	6,129	19,77	1642	4,322	*	*

* não foi medido

A Figura 4.51 ilustra o comportamento da frequência de ressonância em função a temperatura das cerâmicas com TiO₂ na fase cristalina rutilo, com adições de 0,1 e 1,0 % em mol de CoO e sinterizadas em 1350 °C. Todos os RDs apresentam variação aproximadamente linear da frequência de ressonância em função da temperatura (na faixa de -20 e 50 °C), independente das quantidades de fases cristalinas.

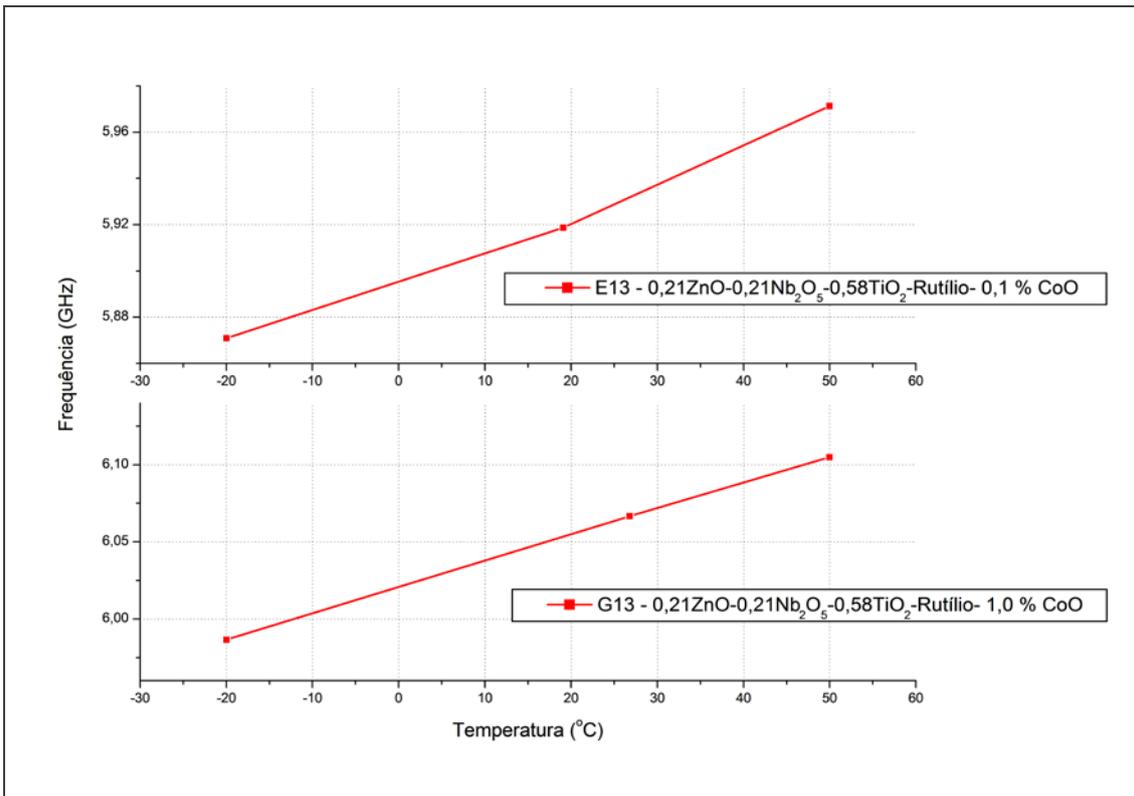


Figura 4.51 – Comportamento da frequência de ressonância em função da temperatura dos RDs E7 e G7, sinterizados em 1300 °C.

A curva de sintonia da frequência de ressonância do RD G13 é ilustrada na Figura 4.52. Nesta Figura são apresentadas: as curvas com os valores experimentais e as curvas teóricas segundo os modelos POSP e RES. Observa-se uma maior concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo POSP. Esta curva apresenta a faixa de frequência para utilização deste RD em circuitos de microondas possibilitando a sintonia da frequência de operação entre 4,72 e 5,64 GHz.

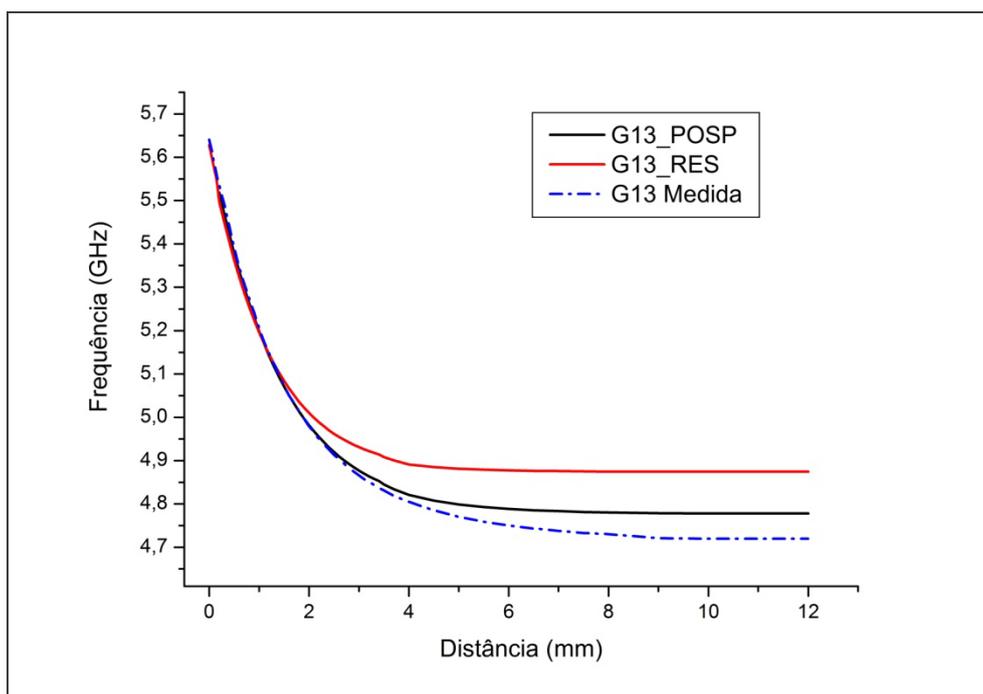


Figura 4.52 – Faixa de sintonia da frequência de ressonância em função da variação da distância do topo do RD e o disco sintonizador da caixa de teste para a amostra G13, sinterizada em 1300 °C.

4.2.6.1 Sinopse das características das cerâmicas tipo B – TiO₂ fase rutílio com adições de CoO

Os resultados mostraram o crescimento grande de grãos, especialmente observados nas cerâmicas com 1,0 % em mol de CoO, o que indica a influência deste óxido na taxa de difusão dos componentes destas cerâmicas.

As análises do difratograma de raios X permitem identificar duas fases cristalinas nas cerâmicas investigadas: Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O₂ e Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O₂. A cerâmica sem adição de CoO (B17) apresentou também a fase cristalina ZnNb₂TiO₈. Este resultado indica que o CoO nas quantidades utilizadas inibe a formação desta fase cristalina.

O maior valor de constante dielétrica (40) foi obtido para a cerâmica E9, sinterizada em 1375 °C, com a adição de 0,1 % em mol de CoO. Todas as demais cerâmicas apresentam valores de ϵ_r menores que 40, ou seja, abaixo do estabelecido neste trabalho. O maior valor de fator de qualidade (2949) foi obtido para a amostra G15, sinterizada em 1350 °C. O menor valor do coeficiente de temperatura foi obtido para a cerâmica com adição de 0,1 % em mol de CoO e sinterizado em 1350 °C.

4.3 Discussão dos resultados obtidos

4.3.1 Comparação com os resultados obtidos com os dados existentes na literatura, para cerâmicas sem aditivos

A literatura existente sobre RDs obtidos a partir da composição $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$ ^[46-47] relata a realização do processamento em duas etapas: i) tratamento térmico da mistura equimolecular dos óxidos de zinco e de nióbio para obtenção do niobato de zinco (ZnNb_2O_6), na estrutura cristalina columbita e ii) a adição do óxido de titânio (nas estruturas cristalinas anatásio ou rutilio) para a transformação parcial do ZnNb_2O_6 em $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$. A partir desta mistura, para a composição química $0,42\text{ZnNb}_2\text{O}_6-0,58\text{TiO}_2$ a literatura relata a formação de cerâmicas que apresentam duas fases cristalinas: $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ e TiO_2 (rutilio)^[46-47] e RDs com valores de propriedades dielétricas considerados adequados para aplicações em microondas^[47], apresentados na Tabela 4.37.

No entanto, outros autores^[48] produziram cerâmicas sinterizadas partindo da composição $0,34\text{ZnNb}_2\text{O}_6-0,66\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{TiO}_2$, onde as fases cristalinas ZnNb_2O_6 e $\text{Zn}_{0,17}\text{Ti}_{0,33}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$ foram sintetizadas, misturadas, prensadas e sinterizadas em várias temperaturas. Os RDs resultantes mantiveram as fases cristalinas iniciais e apresentaram excelentes valores de propriedades dielétricas (Tabela 4.37). O composto químico $\text{Zn}_{0,17}\text{Ti}_{0,33}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$ apresenta estrutura cristalina do rutilio.

No presente trabalho foi proposta a investigação de RDs obtidos a partir do processamento cerâmico em uma única etapa (não relatado na literatura), ou seja, o tratamento térmico (sintetização e sinterização) das misturas dos pós iniciais compactados por prensagem. Na Tabela 4.37, a mistura dos óxidos de zinco, nióbio e titânio com a composição $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$ resulta na formação de uma cerâmica que apresenta 2 fases cristalinas: $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ e $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ e com 3 fases cristalinas: $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$, $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$. Não existem relatos na

literatura sobre cerâmicas com a estrutura cristalina $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$, para aplicação como RDs em microondas.

Como resultado, em todas as cerâmicas investigadas ocorreu a formação de uma nova fase cristalina $Zn_{0,15}Nb_{0,30}Ti_{0,55}O_2$, cujas características cristalinas são parecidas com a fase cristalina $Zn_{0,17}Ti_{0,33}Nb_{0,5}O_2$.

As cerâmicas em que foram identificados os menores valores de coeficiente térmico apresentaram três fases cristalinas ($Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$, $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$ e $ZnNb_2TiO_8$). Os valores obtidos para o coeficiente térmico variaram entre 180 e 320 ppm/°C.

A Figura 4.53, mostra os difratogramas de raios X das cerâmicas que apresentaram os valores maiores de coeficiente térmico em conjunto com o difratograma dos TiO_2 fase rutílio utilizado no processamento das cerâmicas. Observa-se que os picos de difração do TiO_2 se sobrepõem aos picos de difração das demais cerâmicas, o que pode indicar a existência na microestrutura uma fase de rutílio. De acordo com a literatura ^[2-3], o TiO_2 possui coeficiente térmico de aproximadamente 400 ppm/°C. Não foi possível confirmar a presença de TiO_2 nas cerâmicas sinterizadas obtidas nesta investigação, porém a existência desta fase cristalina na microestrutura das cerâmicas justificaria os valores altos de coeficiente térmico obtidos neste trabalho.

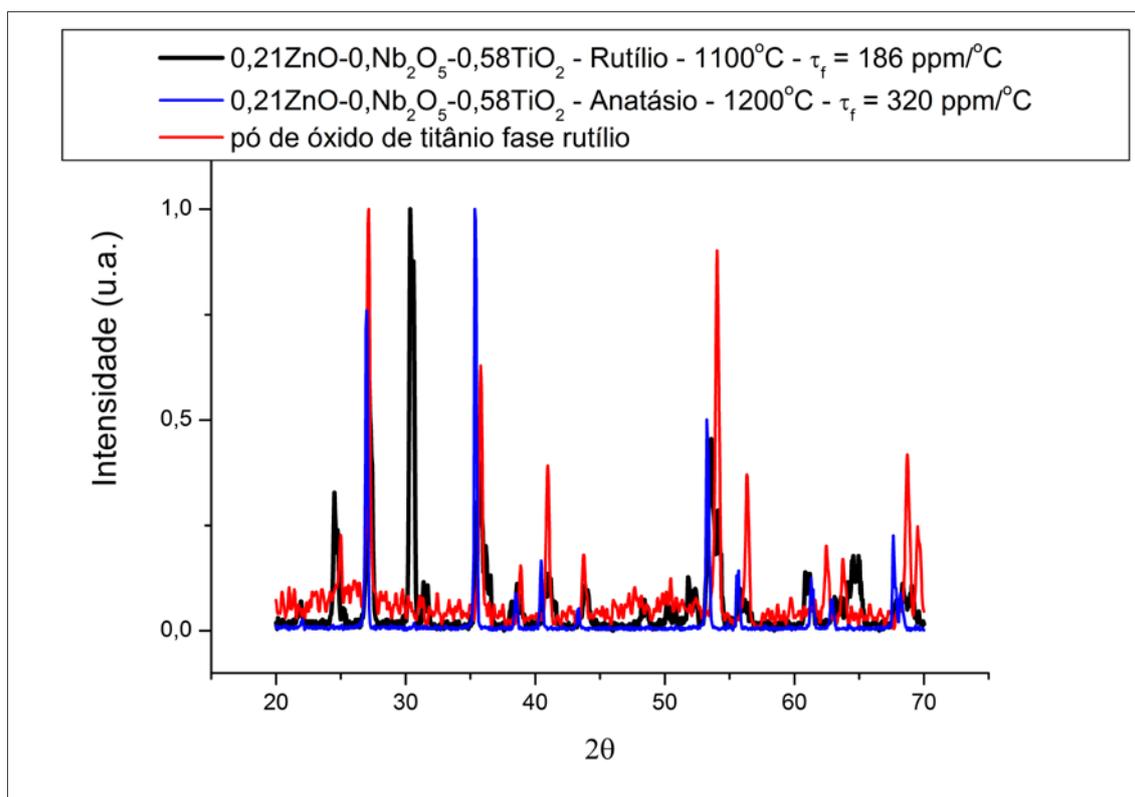


Figura 4.53 – Difratoogramas de raios X com os picos de difração das cerâmicas obtidas a partir de anatásio e rutílio com o menor e o maior coeficiente térmico e do pó de TiO_2 na forma cristalina rutílio.

Os RDs com a composição molar $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, processados com a fase anatásio do TiO_2 e sinterizados em temperatura maior ou igual a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram somente duas fases cristalinas ($\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ e $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$) e um valor médio de constante dielétrica igual a 57. Por outro lado, nas cerâmicas processadas com o TiO_2 na fase rutílio e sinterizados em temperatura maior ou igual a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ foram identificadas três fases cristalinas ($\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$, $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$) e um valor médio de constante dielétrica igual a 38, o que indica que o valor da constante dielétrica está relacionado aos tipos de fases cristalinas existentes nas cerâmicas.

Observou-se que os valores da constante dielétrica e do fator de qualidade obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir das fases cristalinas

anatásio e rutilo apresentaram diferenças significativas e, também que as microestruturas destes RDs apresentam diferentes fases cristalinas, conforme pode ser observado nas Tabelas 4.38 a 4.40, este fato pode estar relacionado ao fato de que a fase cristalina anatásio se transforma na estrutura cristalina rutilo, na faixa de temperatura entre 600 e 1100°C^[57], este evento pode ter influenciado a termodinâmica das reações durante a sinterização das amostras^[18].

A Tabela 4.37 apresenta um resumo das características dos RDs obtidos neste trabalho e aqueles relatados na literatura, a partir da composição 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂, com o TiO₂ utilizado nas formas cristalinas iniciais de anatásio e de rutilo.

Tabela 4.37 – Características dos RDs com composição 0,21ZnO-0,21Nb₂O₅-0,58TiO₂, para TiO₂ utilizado nas formas cristalinas iniciais de anatásio e de rutilio.

	RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO		RESULTADOS RELATADOS NA LITERATURA			
Composição	0,21ZnO-0,21Nb ₂ O ₅ -0,58TiO ₂		0,42ZnNb ₂ O ₆ -0,58TiO ₂			0,34ZnNb ₂ O ₆ -0,66 Zn _{0,17} Nb _{0,33} TiO ₂
Fase cristalina do TiO₂	Anatásio	Rutilio	Rutilio Ref. [46]	Anatásio Ref. [47]	Rutilio Ref. [47]	Rutilio Ref. [48]
Temperatura / Tempo de sinterização	1200°C/3h	1200°C/3h	1250°C/2h	1250°C/2h	1250°C/2h	1080°C/3h
Fases cristalinas	Zn _{0,15} Nb _{0,30} Ti _{0,55} O ₂ Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂	ZnNb ₂ TiO ₈ Zn _{0,15} Nb _{0,30} Ti _{0,55} O ₂ Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂	ZnNb ₂ TiO ₈ TiO ₂ (rutilio)	ZnNb ₂ TiO ₈ TiO ₂ (rutilio)	ZnNb ₂ TiO ₈ TiO ₂ (rutilio)	Zn _{0,17} Nb _{0,33} Ti _{0,5} O ₂ TiO ₂ (rutilio)
ε_r	64	42	45	45	45	44
Q	3282	1672	6000	2900	6000	3889
τ_f	305	262	0	0	0	0

4.3.2 Comparação dos resultados obtidos para cerâmicas com aditivo

4.3.2.1 Influência da adição de Ga_2O_3

Para as cerâmicas obtidas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina anatásio, os valores altos de densidade relativa indicaram um aumento em função da quantidade de Ga_2O_3 adicionado nas cerâmicas. As imagens obtidas por MEV mostraram um aumento no tamanho de grãos quando a temperatura de sinterização aumenta. No entanto, as cerâmicas obtidas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$ com TiO_2 na fase cristalina rutílio, apresentaram valores de densidade relativa muito baixos e aumento do tamanho de grãos em função da temperatura.

As Tabelas 4.38 e 4.40 apresentam os resultados para as cerâmicas obtidas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina anatásio e rutílio, com adições de Ga_2O_3 , para as cerâmicas em que foram medidos também o coeficiente de temperatura. Para estas cerâmicas, foram identificadas dois ou três tipos diferentes de fases cristalinas, são elas $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$, $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$. Observou-se que as quantidades dessas fases cristalinas variou em função da temperatura de sinterização e da quantidade de Ga_2O_3 ou CoO adicionadas.

Nas cerâmicas processadas a partir da fase anatásio do TiO_2 e com adição de Ga_2O_3 observou-se que não ocorreu uma variação significativa nas quantidades de fases cristalinas em função da adição do Ga_2O_3 . Neste caso a variação do valor da constante dielétrica foi inferior a 25 % (em relação ao RD sem aditivo sinterizado em $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Entretanto, o valor do fator de qualidade sofreu diminuição, à exceção da cerâmica sinterizada em $1100\text{ }^\circ\text{C}$, em que ocorreu um aumento de 6 % com a adição de 1,0 % em mol de Ga_2O_3 .

Nas cerâmicas processadas a partir da fase cristalina rutílio do TiO_2 e com adição de Ga_2O_3 observou-se que na maioria dos experimentos a adição deste aditivo provocou a diminuição da constante dielétrica, neste caso evidenciou-se um aumento (em relação ao RD sem aditivo sinterizado em $1200\text{ }^\circ\text{C}$) de 108 %

no valor do fator de qualidade para a cerâmica sinterizada em 1100 °C, com a adição de 1,0 % em mol de Ga₂O₃.

4.3.2.2 Influência da adição de CoO

As cerâmicas, com TiO₂ na fase cristalina anatásio, apresentaram os valores de densidade relativa altos e indicaram um aumento em função da quantidade de CoO adicionado. As imagens obtidas por MEV mostraram um aumento no tamanho de grãos com o aumento da temperatura de sinterização. Porém, as cerâmicas com TiO₂ na fase cristalina rutilo, apresentaram valores de densidade relativa muito baixos, embora o tamanho de grãos aumentasse em função da temperatura. Não houve indicação da influência na densificação destas cerâmicas com a adição do CoO.

4.3.3 Análise dos modelos matemáticos adotados para a determinação das propriedades dielétricas em microondas dos RDs

A determinação das propriedades dielétricas em microondas os RDs foi realizada com base na análise dos campos eletromagnéticos, para o modelamento matemático foram consideradas as condições de contorno (ar, paredes metálicas, substrato) e as dimensões de cada RD. As medições foram realizadas utilizando o método de ressonância, nas condições de transmissão para o modo operação fundamental TE_{01δ}.

Observou-se uma boa concordância entre os valores teóricos obtidos por dois diferentes modelos matemáticos (RES e POSP) e os obtidos experimentalmente para a faixa de operação dos RDs, fato que permite validar os modelos matemáticos adotados para a análise dos campos eletromagnéticos e, por consequência, os valores obtidos para as propriedades dielétricas obtidos para os RDs neste trabalho.

Tabela 4.38 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina anatásio e com adições de Ga_2O_3 .

AMOSTRA	QUANTIDADE DE ADITIVO	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	FASE TiO_2	DENSIDADE RELATIVA (%)	FASES CRISTALINAS	ϵ_r	Q	τ_f (ppm/°C)
A17	0%	1200	Anatásio	93,54	52 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 48 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	64	3186	305
AD2	0,1 % Ga_2O_3	1200	Anatásio	95,86	52 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 48 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	68	3045	320
AF2	1,0 % Ga_2O_3	1200	Anatásio	96,36	50 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 48 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 2 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$	72	3021	290
A2G2	2,0 % Ga_2O_3	1200	Anatásio	97,12	53 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 45 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 2 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$	69	2452	272

Tabela 4.39 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina anatásio e com adições de CoO .

AMOSTRA	QUANTIDADE DE ADITIVO	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	FASE TiO_2	DENSIDADE RELATIVA (%)	FASES CRISTALINAS	ϵ_r	Q	τ_f (ppm/°C)
A17	0%	1200	Anatásio	93,54	52 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 48 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	64	3186	305
AE2	0,1 % CoO	1300	Anatásio	93,85	50% $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 50% $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	62	2115	256
AG2	1,0 % CoO	1300	Anatásio	98,83	52 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 46 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 2 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$	72	2568	267

Tabela 4.40 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina rutilo e com adições de Ga_2O_3 .

AMOSTRA	QUANTIDADE DE ADITIVO (em mol)	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	FASE TiO_2	DENSIDADE RELATIVA (%)	FASES CRISTALINAS	ϵ_r	Q	τ_f (ppm/°C)
B17	0%	1200	Rutilo	75,71	42% $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 42 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 16 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_2$	42	1642	262
D17	0,1 % Ga_2O_3	1200	Rutilo	76,88	38 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 38 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 24 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_2$	43	2550	273
F17	1,0 % Ga_2O_3	1200	Rutilo	72,88	56,0 % $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 44,0 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	39	2141	269
R2G2	2,0 % Ga_2O_3	1200	Rutilo	73,39	47% $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 47% $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 6 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_2$	35	2871	258

Tabela 4.41 – Resultados obtidos para as cerâmicas confeccionadas a partir da composição química $0,21\text{ZnO}-0,21\text{Nb}_2\text{O}_5-0,58\text{TiO}_2$, com TiO_2 na fase cristalina rutilo e com adições de CoO .

AMOSTRA	QUANTIDADE DE ADITIVO (em mol)	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	FASE TiO_2	DENSIDADE RELATIVA (%)	FASES CRISTALINAS	ϵ_r	Q	τ_f (ppm/°C)
B17	0%	1200	Rutilo	75,71	42% $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 42 % $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ 16 % $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_2$	42	1642	262
E13	0,1 % CoO	1300	Rutilo	71,93	52% $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 48% $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	38	2608	244
G13	1,0 % CoO	1300	Rutilo	64,75	51% $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$ 49% $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	34	1318	283

5 CONCLUSÃO

A investigação em cerâmicas dielétricas do sistema $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ para aplicação como ressoador dielétrico na faixa de microondas buscou identificar a correlação entre propriedades dielétricas e as características do composto: composição química, características da matéria prima, a microestrutura e os parâmetros de processamento. Ou seja, investigar a existência de correlações entre propriedades existentes em nível macroscópico a características microscópicas.

Os resultados indicaram que:

- a rota de processamento utilizada influenciou na formação das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas, ou seja, todas as cerâmicas investigadas apresentaram as fases $\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$, $\text{Zn}_{0,17}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, porém a fase $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$ foi identificada em apenas algumas das cerâmicas;
- o tipo de estrutura cristalina do óxido de titânio utilizado (anatásio ou rutilo) também exerceu influência no tipo e na quantidade de fases cristalinas presentes, assim como nos valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas;
- os valores da constante dielétrica dos RDs são proporcionais aos valores de densidade relativa;
- os valores de fator de qualidade foram influenciados pelo tipo e quantidade de fases cristalinas presentes nos RDs e também pelos defeitos na microestruturas (como poros).

Em relação aos requisitos de desempenho inicialmente estabelecidos para os ressoadores dielétricos observa-se que:

- os RDs obtidos neste trabalho atingiram o requisito referente à faixa de frequência de operação entre 4 e 6 GHz;
- todos os RDs produzidos a partir do óxido de titânio na fase cristalina anatásio apresentaram valores de constante dielétrica superiores ao valor almejado inicialmente (40);
- os RDs processados a partir do óxido de titânio na fase cristalina anatásio sem a adição de aditivos e com a adição de 0,1% molar de óxido de gálio apresentaram valores de fator de qualidade superiores ao valor pretendido (3000);
- todos os RDs obtidos apresentaram valores altos de coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (de 180 a 3200 pm/°C).

Os resultados obtidos permitem concluir que cerâmicas dielétricas do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂, obtidas a partir de TiO₂ na estrutura cristalina anatásio, com e sem adição de Ga₂O₃ apresentam valores de constante dielétrica e fator de qualidade adequados para a construção de ressoadores dielétricos em microondas. Observa-se porém que, para viabilizar a utilização destes ressoadores para aplicações espaciais em circuitos de microondas será necessário o desenvolvimento de novas pesquisas para aprimorar a estabilidade térmica dos mesmos.

Esta pesquisa contribuiu para a investigação das características de RDs cerâmicos obtidos a partir do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ e da correlação entre propriedades dielétricas e:

- as características do pó precursor – óxido de titânio nas fases cristalinas anatásio e rutilo;
- a adição dos óxidos de gálio e cobalto como aditivos;
- a utilização de uma rota de processamento em que se adotou a síntetização dos pós precursores em apenas uma etapa.

Ressalta-se ainda como contribuição deste trabalho:

- a utilização de matérias-primas nacionais;
- a aplicação de técnicas laboratoriais sistematizadas pelo grupo SUCERA do LAS;
- o estudo e aprimoramento das técnicas de caracterização das propriedades dielétricas.

Do ponto de vista científico, a investigação das correlações entre propriedades macroscópicas e microscópicas visou obter RDs com desempenho aprimorado, a partir de um trabalho intenso, dedicado e que certamente não esgotou a vasta fronteira de exploração existente.

5. 1 Trabalhos futuros

1. Investigar as propriedades dielétricas de RDs obtidos a partir de diferentes composições molares do sistema $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.
2. Investigar a obtenção de RDs com densidade alta a partir do estudo do efeito do tamanho de grãos dos pós precursores na microestrutura
3. Realizar a caracterização de todas as cerâmicas obtidas e que não foram totalmente caracterizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RICHTMEYER, R. D. Dielectric resonators. **Journal of Applied Physics**, v.10, n.6, p. 391-398, 1939.
- [2] OKAYA, A.; BARASH, L.F. The dielectric microwave resonator. **Proceedings of the International Radio Engineers**, n. 10, 1962.
- [3] COHN, S.B.; Microwave bandpass filters containing high Q dielectric resonators. **IEEE Trans. Microwave Theory & Tech**, v.16, p. 218–227, 1968.
- [4] MASSE, D.J. A new low high-k Temperature compensated dielectric for Microwave Applications. **Proc. IEEE**, v.59, p. 1628–1629, 1971.
- [5] PLOURDE, J. K.; LINN, D.F.; O'BRYAN JR.; H.M., THOMPSON JR J. Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave dielectric resonator. **Journal of American Ceramic Society**, v. 58, p. 418–420, 1975
- [6] NISHIKAWA, T.; ISHIKAWA, Y.; TAMURA, H. Ceramic materials for microwave applications. **Electronic Ceramics**, Spring Issue, Special Issue on Ceramic Materials for Microwave Applications, 1979.
- [7] CASTRO, P. J. **Ressoadores dielétricos e sua aplicação em osciladores de microondas**. 1989. 360 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Laboratório de Microeletrônica, DEE, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo. 1989.
- [8] LEONG, K., MAZIERSKA, J. Precise measurements of the Q factor of dielectric resonators in transmission mode-accounting for noise, crosstalk, delay of uncalibrated lines, coupling loss and coupling reactance. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 50, n. 9, 2002.
- [9] UBIC, R., **MAT 203: introduction to functional materials**. University of London, Department of Materials Disponível em: <<http://alpha.qmul.ac.uk/~ugez644/MAT203/Microwave.pdf> >. Acesso em: 03/04/2007
- [10] SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. 1.ed. **Amsterdam**: Elsevier Publications, 2008. ISBN: 978-0-08-045330-9, p. 12.
- [11] KIM, E. S., YOON, K. H. Microwave dielectric properties of (1-x)CaTiO₃-xLi_{1/2}Sm_{1/2}TiO₃ ceramics. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 2397-401, 2003.
- [12] MAEDA, M.; YAMAMURA, T.; IKEDA T. Dielectric characteristic of several complex oxide ceramics at microwave frequencies. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 26, Supplement 26-2, p. 76-79, 1987.

- [13] HANG, Y.; YUE, Z.; QUI, XI.; LI, B.; GUI, Z.; LI, L. Microwave dielectric properties of $Zn(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_6$ ceramics. **Materials Letter**, v.58, p.1392-1395, 2004.
- [14] ANG, C.; CHAN, C.; CHENG, C.; CHEN, Y. The sintering and microwave characteristics of $Mg(Ta_{1.5}Nb_{0.5})O_6$ ceramics., **Journal of European Ceramic Society**, 2005. Available at: www.sciencedirect.com Access in: nov. 1, 2011.
- [15] TAMURA H. Microwave dielectric losses caused by lattice defects. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p.1775-1780, 2006.
- [16] SHON, J. H.; INAGUMA, Y.; YOON, S. O.; ITOH, M.; NAKAMURA, T.; YOON, S. J.; KIM, H. J. Microwave dielectric characteristics of ilmenite-type titanates with high Q values. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 33, p. 5466-70 1994.
- [17] CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: Wiley & Sons, 1996.
- [18] RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. New York: Academic Press, 1995.
- [19] Pullar, R. C.; Okeneme, K.; Alford, N. M. Temperature compensated niobate microwave ceramics with columbite structure, $M_2+Nb_2O_6$. **Journal of European Ceramic Science Society**, v. 23, p. 2470-2843, 2003
- [20] HUGDES, H.; IDDLES, D.,M.; REANEY, I. M. Niobate-based microwave dielectrics suitable for third generation mobile phone base stations. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 18, 2001.
- [21] D'ASTORG, S.; MARINEL, S.; PEREZ, O.; VERES, A. Investigation of some niobate-based dielectrics in view of base metal co-sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.4445-4451, 2007.
- [22] FURUYA, M. Microwave dielectric properties and phonon characteristics for $Ba(Mg_{1-3}Ta_{2-3})O_3 - A(Mg_{1-2}W_{1-2})O_3$ (A=Ba, Sr, and Ca) ceramics. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 32, p. S353-S357, 1998.
- [23] Freer, R.; Azough, F. Microstructural engineering of microwave dielectric properties. **Journal of European Ceramic Science Society**, v. 28, p. 1433-1441, 2008.
- [24] AUPI, X.; BREEZE, J.; LJEPOJEVIC, N.; DUNNE, L. J.; MALDE, N.; AXELSSON, A.; ALFORD, N. M. Microwave dielectric loss in oxides: Theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 5, 2004.
- [25] STOJANOVIC, B.D.; FOSCHINI, C.R.; ZAGHETE, M. A.; VEIRA, F.O.S.; PERON, K. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Size effect on structure and

- dielectric properties of Nb-doped barium titanate. **Journal of Materials Processing Technology**, v.143-144, p. 802-806, 2003.
- [26] ALANT, M.; SUVOROV, D. Microstructural phenomena in low firing ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v.79, 104-110, 2003.
- [27] KAN, A.; OGAWA, H.; OHSATO, H.; Influence of microstructure on microwave dielectric properties of $ZnTa_2O_6$ ceramics with low dielectric loss. **Journal of alloys and Compounds**, v. 337, p. 303-308, 2002.
- [28] PARK, J.; KIM, B.; KIN, Y. Effect of microstructure on the microwave properties in dielectric ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, v. 21, p. 2669-2672, 2001.
- [29] KOLDAYEVA, Y. **Processamento e caracterização de cerâmicas de Ba₂Ti₉O₂₀ sem e com Dopagens de ZrO₂ para aplicação como ressoadores dielétricos de microondas**. 2004. 115 p. (INPE-13182-TDI/1028). Dissertação (Mestrado em Mecânica Espacial e Controle) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2004. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/jeferson/2004/05.06.13.28>>. Acesso em: 10 out. 2011
- [30] O'Bryan Jr, H. M.; Thomson Jr. J. Ba₂Ti₉O₂₀ phase equilibria. **Journal of American Ceramic Society**, v. 66, n. 1, p. 66-68, 1983.
- [31] IDDLES, D. M.; BELL, A. J.; MOULSON, A. J. Relationships between dopants, microstructure and the microwave dielectric properties of ZrO₂-TiO₂-SnO₂ Ceramics. **J. Mater. Sci.**v. 27, p. 6303-07, 1992.
- [32] LEE, H. K.; HONG, K.; KIM, S. Dielectric properties of M²⁺Nb₂O₆ compounds (where M=Ca, Mn,Co, Ni or Zn). **Materials Research Bulletin**, v. 32, n..7, p. 847-855, 1997.
- [33] LEE, C.; OU, C.; LIN. Y.; HUANG, C.; SU, C. Structure and microwave dielectric property relations in (Ba_{1-x} Sr_x)₅Nb₄O₁₅ system. **Journal of European Ceramic Society**, v. 27, p. 2273-2280, 2007.
- [34] MOREIRA, R. L.; KHALAM, L. A.; SEBASTIAN, M. T.; DIAS, A. Raman-spectroscopic investigations on the crystal structures and phonon modes of Ba(Re_{1/2}Ta_{1/2})O₃ microwave ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, v. 27, p. 2803-2809, 2007. ISSN: 09552219.
- [35] KIM, E. S.; KIM, S. H.; YOON, K. H. Dependence of Thermal Stability on Octahedral Distortion of (1-x) (Ca_{0.3}Li_{0.119}Sm_{0.427})TiO₃ - xLnAlO₃ (Ln=Nd, Sm) Ceramics . **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 112, p. 1645-49, 2004.
- [36] LANGE, F. F. Powder processing science and technology for increased reliability. **J. Amer. Cer. Soc**, v. 72, n. 1, p. 3-15, 1989
- [37] IDDLES, D. M.,MOULSON, A. J. Relationships between dopants, microstructure and the microwave dielectric properties of ZrO₂-TiO₂-SnO₂ ceramics. **Journal of Material Science**, v. 27, p. 6303-6310, 1992.

- [38] D'ASTORG, S.; MARINEL, S.; PEREZ, O.; VERES, A. Investigation of some niobate-based dielectrics in view of base metal co-sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4445-4451, 2007.
- [39] CHAOCHI, A.; ALIOUAT, M.; MARINEL, S.; D'ASTORG, S.; BOURAHLA, H. Effects of additives on the sintering temperature and dielectric properties of ZnTiO₃ based ceramic. **Ceramics International**, v. 33, p. 245-248, 2006.
- [40] HIGUCHI, Y.; TAMURA, H. Recent Progress on dielectric properties of dielectric resonator materials with their applications from microwave to optical frequencies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2683–2688, 2003
- [41] CAVA, R. J.; Dielectric materials for applications in microwave communications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, p. 26-29, 2000.
- [42] HANG, Y.; YUE, Z.; QUI, XI.; LI, B.; GUI, Z.; LI, L. Microwave dielectric properties of Zn(Nb_{1-x}Ta_x)₂O₆ ceramics. **Materials Letter**, v. 58, (1392-1395), 2004.
- [43] SEBASTIAN, M. T.; SOLOMON, S.; RATHEESH, R.; GEORGE J.; MOHANAN P. Preparation characterization and microwave properties of RETiNbO₆ (RE=Ce,Pr,Nd, Sm, Eu,Gd, Tb, Dy, Y and Yb) dielectric properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1487-89, 2001.
- [44] PULLAR, R. C.; BREEZE J.D.; ALFORD N.M. Characterization and microwave dielectric properties of M²⁺Nb₂O₆ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2466-2471, 2005.
- [45] KHALAM A.L.; THOMAS S.; SEBASTIAN M. T. Tailoring the microwave dielectric properties of MgNb₂O₆ and Mg₄Nb₂O₉ ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 4, n. 4, p. 359-366, 2007.
- [46] Kim D. W.; Kim D. Y.; Hong K. S. Phase relations and microwave dielectric properties of ZnNb₂O₆-TiO₂, **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 6, 2000.
- [47] KIM D. W.; KO, K. H.; KWON D. K.; HONG K. S. Origin of microwave dielectric loss in ZnNb₂O₆-TiO₂, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n.5, p. 1169-1172, 2002.
- [48] NENASHEVA, E. A.; REDOZUBOV, S. S.; KARTENKO, N. F.; GAIDAMAKA, I. M., Microwave dielectric properties and structure of ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1097–1102, 2011.
- [49] BAUMGARTE, A.; BLACHNIK, R.; Phase relation in the system titanium dioxide – diniobium zinc hexoxide. **Material Research Bulletin**, v. 27, p. 1287-1294, 1992.

- [50] SANTOS, C. A.; ZAWISLAK, L. I.; KINAST, E. J.; ANTONIETTI, V.; CUNHA, J. B. Crystal chemistry and structure of the orthorhombic (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆ family of compounds. **Brazilian Journal of Physics**, v. 31, n. 4, 2001.
- [51] KAJFEZ D.; GUILLON, P.:(eds). **Dielectric resonators. artech house**. Dedham, MA : Artech House, 1986.ISBN 0-89006-201-3.
- [52] HAKKI B.W., COLEMAN P.D. A Dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**. v. 8, n.4, p. 402-10, 1960. ISSN: 0097-2002.
- [53] CASTRO, P. J.; FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A. Ressonadores dielétricos de cerâmicas especiais e sua caracterização em microondas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROONDAS E OPTOELETRÔNICA, 9, 2000. João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: SBMO/CEFETPB, 2000, p. 465-469.
- [54] KRUPKA, J. An accurate method for permittivity and loss tangent measurements of low loss dielectric using TE_{01δ} dielectric resonators. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIELECTRIC MATERIALS, MEASUREMENTS AND APPLICATIONS, 5., 1988, Canterbury,UK. **Proceedings...**Canterbury: IEEE, 1988.
- [55] COLLIN, R. E. Engenharia de microondas. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1979.
- [56] KAJFEZ, D. A. **Q factor measurements, analog and digital**. Disponível em: <http://www.ee.olemiss.edu/darko/rfqmeas2b.pdf> . Acesso em: 15/07/2009.
- [57] HEALD, E.F.; WEISS, C. W.; Kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation, as catalyzed by ferric oxide and reducing conditions. **American Mineralogist**, v. 57, p. 10-23, 1972.

APÊNDICE A

Programa para determinar a constante dielétrica de um ressonador dielétrico no modo TE₀₁₁, pelo aplicativo “Mathematica-versão 5” (exemplo)

```
In[45]:= Clear["Global`*"]
```

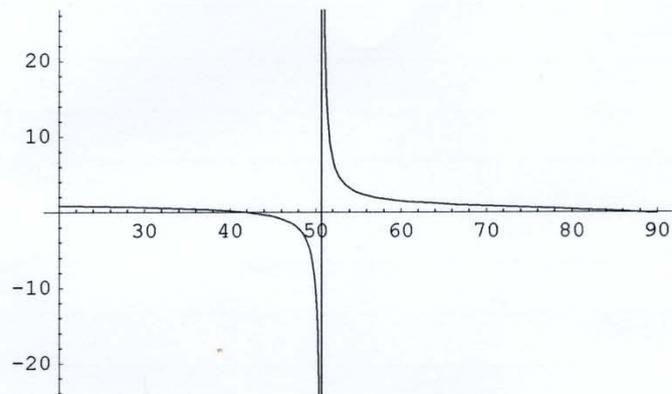
```
In[46]:= (*Este programa calcula a constante dielétrica de um RD  
a partir do valor da frequência de ressonância no modo TE011*)
```

```
In[47]:= c = 299.792458; (*v luz normalizada*)  
a = 6.5; (*valor em mm*)  
H = 5.5; (*valor em mm*)  
f = 5.5; (*valor em GHz*)
```

```
In[51]:= B =  $\pi/H$ ;
```

```
In[52]:= F[e_] =  $\frac{k1 \text{ BesselJ}[0, k1 a]}{\text{BesselJ}[1, k1 a]} + \frac{k4 \text{ BesselK}[0, k4 a]}{\text{BesselK}[1, k4 a]}$  /.  
{k1  $\rightarrow \sqrt{\left(\frac{2 \pi f}{c}\right)^2 e - B^2}$ , k4  $\rightarrow \sqrt{B^2 - \left(\frac{2 \pi f}{c}\right)^2}$ };
```

```
In[53]:= Plot[F[e], {e, 20, 90.}];
```



```
In[54]:= FindRoot[F[e]==0, {e, 35, 45}]
```

```
Out[54]:= {e  $\rightarrow$  41.955}
```

```
In[55]:= FindRoot[F[e]==0, {e, 45, 100}]
```

```
Out[55]:= {e  $\rightarrow$  41.955}
```


APÊNDICE B

Programa para determinar a faixa de sintonia em frequência de um ressoador dielétrico, método "RES"

```
Program RES

C*****

COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE

COMMON /CA/ HSUB,HVAR,W0

COMMON /PA/ PI,VLUZ,csub,HDIE

character resp

integer ret

C*****

C      PROGRAMA PRINCIPAL

C*****

DIMENSION EPY(52), delta(52), fcia(52)

DATA EPY/15.,12.,10.,9.,8.,7.5,7.,6.5,6.,5.5,5.,4.5,4.

$,3.7,3.5,3.4,3.3,3.2,3.1,3.0,2.9

$,2.8,2.7,2.6,2.5,2.4,2.3,2.2,2.1,2.0,1.9,1.8,1.7,1.6,1.5,1.4,1.3,

$,1.2,1.1,1.0,.9,.8,.7,.6,.5,.4,.3,.2,.15,.1,.05,0.0/

C      OPEN(1,FILE='PRN:')

C*****

C      CARACTERISTICA DO RESSOADOR

C*****

ret=0

VLUZ=3.E+11

CVAR=1.E+00
```

```

DELT=5.E-01

PI=3.1415926E+00

do k=1,52

DELTA(k)=0.0

FCIA(k)=0.0

enddo

C*****
C      WRITE(5,*)'FORNECA A ALTURA E CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO'
C      READ *, HSUB,CSUB
22  print *, 'FORNECA A ALTURA E CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO'
    read *, hsub, csub

C      WRITE(*,105)HSUB,CSUB
C105  FORMAT(/,1X,'ALTURA DO SUBSTRATO=',E10.4,'MM',/,1X,
C      $'CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO=',E10.4)
    print*, ' '
    write(*,'(a,E10.4)') ' ALTURA DO SUBSTRATO = ',HSUB
    write(*,'(a,E10.4)') ' CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO = ',CSUB
    print*, ' '

C      WRITE(5,*)'FORNECA A ALTURA,RAIO E CTE DIELETRICA DO
RESSOADOR'
C      READ(5,*)HDIE,RDIE,CDIE
    print *, 'FORNECA A ALTURA,RAIO E CTE DIELETRICA DO RESSOADOR'
    read *,HDIE,RDIE,CDIE

C      WRITE(*,110)HDIE,RDIE,CDIE
C110  FORMAT(1X,'ALTURA DO RESSOADOR=',E10.4,'MM',/,1X,
C      $'RAIO DO RESSOADOR=',E10.4,'MM',/,1X,'CTE DIELETRICA DO
RESSOADOR'

```

```

C      $,E10.4)

      print*, ' '

      write(*,'(a,E10.4,a)') ' ALTURA DO RESSOADOR =',hdie,' mm'

      write(*,'(a,E10.4,a)') ' RAO DO RESSOADOR =',rdie,' mm'

      print*, 'CTE DIELETRICA DO RESSOADOR',cdie

      print*, ' '

      W0=2.405*VLUZ/(SQRT(CDIE)*RDIE)

      FANG=W0

!      WRITE(*,22)

!22      FORMAT(////,1X,'ALTURA DA TAMPA',14X,'VALOR DA
FREQ.(GHZ)',15X,

!      $'VALOR DA DELTA',/)

      print*, 'ALTURA DA TAMPA      VALOR DA FREQ.(GHZ)  VALOR DA
DELTA'

      DO 33 K=1,52

      J=1

      HVAR=EPY(K)

C

      CALL CALEQ1(FANG,DELT,ret)

      if (ret.ne.0) go to 32

      CALL CALEQ2(FANG,DELT,ret)

      if (ret.ne.0) go to 32

C

      BEX=FANG

      BELT=DELT

      FREQ=FANG/(2*PI)

C

88      CALL CALEQ1(FANG,DELT,ret)

      if (ret.ne.0) go to 32

```

```

CALL CALEQ2(FANG,DELT,ret)

if (ret.ne.0) go to 32

C

IF((FANG-BEX)/FANG.LE.1E-15) GO TO 44

IF((DELT-BELT)/DELT.LE.1E-15) GO TO 44

IF(J.EQ.15) GO TO 55

BEX=FANG

BELT=DELT

J=J+1

GO TO 88

44 FANG=(FANG+BEX)/2

DELT=(DELT+BELT)/2

FREQ=FANG/(2*PI*1E9)

! WRITE(*,16) EPY(K),FREQ,DELT

!16 FORMAT(1X,E14.7,2(15X,E14.7))

write(*,'(3(e14.7,2x))') EPY(K),FREQ,DELT

delta(k)=delt

fcia(k)=freq

GO TO 33

!55 WRITE(*,14)

!14 FORMAT(///,5X,'NAO CONVERGE COM 20 ITERACOES')

55 print*,'NAO CONVERGE COM 20 ITERACOES'

33 CONTINUE

32 print*,'IMPRIME ARQUIVO (S/N)'

read *,resp

if (resp .EQ. 's' .OR. resp .EQ. 'S') then

```

```

OPEN(22,FILE='res_imprime.txt',STATUS='UNKNOWN')

write(22,'(a,E10.4)') ' ALTURA DO SUBSTRATO = ',Hsub

write(22,'(a,E10.4)') ' CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO = ',CSUB

write(22,* ) ' '

write(22,'(a,E10.4,a)') ' ALTURA DO RESSOADOR= ',hdie, ' mm'

write(22,'(a,E10.4,a)') ' RAO DO RESSOADOR=',rdie, ' mm'

write(22,'(a,E10.4)') ' CTE DIELETRICA DO RESSOADOR= ',cdie

write(22,* ) ' '

write(22,* ) 'ALTURA DA TAMPA VALOR DA FREQ. VALOR DA DELTA'

write(22,* ) '                               (GHZ) '

write(22,* ) ' '

do k=1,52

    if (fcia(k).ne.0.0) then

        write(22,'(3(e14.7,2x))') epy(k),fcia(k),delta(k)

    endif

enddo

if (ret.eq.100 .or. ret.eq.40) then

    write(22,* ) 'Nao convergiu com',ret,' iteracoes'

endif

close (22)

print*, ' arquivo gravado: res_imprime.txt '

else

do k=1,52

DELTA(k)=0.0

FCIA(k)=0.0

enddo

endif

resp= ' '

```

```

31      print*, 'SAIR DO PROGRAMA (S/N)'

      read *, resp

      if (resp .NE. 's' .AND. resp .NE. 'S') then

          GO TO 22

      ENDIF

      STOP

      END

C*****
C
      SUBROUTINE CALR(VSS,VAA,RESP)
C*****
C      ESTA SUB-ROTINA CALCULA O VALOR DA EQUACAO (17)
C      APRESENTADO NO TRABALHO DE BONETTI E ATIA
C*****

      COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE

C*****

      AUP=VAA*CDIE-VSS

      IF(AUP.GT.0) GO TO 17

      IF(AUP.EQ.0) GO TO 44

      AKA=-AUP

      GO TO 18

17      AKA=AUP

18      TKR=SQRT(AKA)

      AUK=VSS-VAA*CVAR

      IF(AUK.GT.0) GO TO 33

      IF(AUK.EQ.0) GO TO 44

      ASA=-AUK

      GO TO 22

33      ASA=AUK

```

```

22      TKA=SQRT(ASA)

      TKRR=TKR*RDIE

      TKAA=TKA*RDIE

C

      CALL JOBES(TKRR,RJ0)

      CALL J1BES(TKRR,RJ1)

      CALL K0BES(TKAA,RK0)

      CALL K1BES(TKAA,RK1)

C

      RESP=TKR*RJ0/RJ1+TKA*RK0/RK1

      GO TO 11

C44     WRITE (*,12)

C12     FORMAT(' O VALOR DE VAA-VAA*CVAR E VAA*CDIE-VSS =ZERO' )

44      write(*,*) ' O VALOR DE VAA-VAA*CVAR E VAA*CDIE-VSS =ZERO'

11      RETURN

      END

C*****

      SUBROUTINE QUISYS(DELTA,FANG,RESS,RESA)

C*****

C

C      SUB-ROTINA INTERMEDIARIA PARA CALCULAR A SEGUNDA

C      EQUACAO DE BONETTI E ATIA

C

C*****

      COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE

      COMMON /PA/ PI,VLUZ,CSUB,HDIE

C*****

      AUX=(DELTA*PI/HDIE)**2

```

```

AUR=( CDIE-CVAR ) * ( ( FANG/VLUZ ) ** 2 )
AUK=( CDIE-CSUB ) * ( ( FANG/VLUZ ) ** 2 )
IF( ( AUR-AUX ) .LE.0 ) GO TO 12
IF( ( AUK-AUX ) .LE.0 ) GO TO 12
RESS=SQRT( AUK-AUX )
RESA=SQRT( AUR-AUX )
GO TO 99
C12   WRITE(*,16) AUR,AUK,AUX
C16   FORMAT(/,' RAIZ NEGATIVA',3(10X,E14.7),/)
12   write(*,'(a,3(2X,E14.7))' ) ' RAIZ NEGATIVA', AUR,AUK,AUX
99   RETURN
END
C*****
SUBROUTINE SECEQ2( FANG, DELT, SOL )
C*****
C   SUB-ROTINA SECUNDARIA PARA CALCULAR A SEGUNDA EQUACAO
C   DE BONETTI E ATIA
C*****
COMMON /CA/ HSUB,HVAR,W0
COMMON /PA/ PI,VLUZ,CSUB,HDIE
COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE
C*****
CALL QUISYS( DELT, FANG, RESS, RESA )
C
XAUX=( DELT*PI ) / ( HDIE*RESA )
YAUX=( DELT*PI ) / ( HDIE*RESS )
XAUR=XAUX*TANH( HVAR*RESA )
YAUR=YAUX*TANH( HSUB*RESS )

```

```

C      CALCULO DE TANGENTE
C
      ZAUX=SIN(DELTA*PI/2)/COS(DELTA*PI/2)
C
      AUXA=( XAUR*ZAUX-1)/(XAUR+ZAUX)
      AUXB=( YAUR*ZAUX-1)/(YAUR+ZAUX)
      SOL=AUXA+AUXB
      RETURN
      END
C*****
      SUBROUTINE CALAQ1(FANG,DELTA,ret)
C*****
      COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE
      COMMON /CA/ HSUB,HVAR,W0
      COMMON /PA/ PI,VLUZ,CSUB,HDIE
      integer ret
C*****
C      SUB-ROTINA QUE CALCULA A PRIMEIRA EQUACAO DE
C      BONETTI E ATIA
C*****
      CONT=0
      SOM=FANG/2
      FANG=FANG-SOM
      VSS=(DELTA*PI/HDIE)**2
      VAA=(FANG/VLUZ)**2
C
      CALL CALR(VSS,VAA,RESP)
C

```

```

IF (ABS (RESP) .LE. .1E-5) GO TO 66
AUR1=RESP
FANG=FANG+2*SOM
VAA= ( FANG/VLUZ ) **2
C
CALL CALR (VSS ,VAA ,RESP)
C
IF (ABS (RESP) .LE. .1E-5) GO TO 66
AUR2=RESP
FANG=FANG-SOM
17 VAA= ( FANG/VLUZ ) **2
C
CALL CALR (VSS ,VAA ,RESP)
C
IF (ABS (RESP) .LE. .1E-5) GO TO 66
IF (AUR1*RESP.LE.0)GO TO 59
IF (AUR2*RESP.LE.0)GO TO 51
GO TO 31
59 AUR2=RESP
SOM=SOM/2
FANG=FANG-SOM
GO TO 19
51 AUR1=RESP
SOM=SOM/2
FANG=FANG+SOM
19 CONT=CONT+1
IF (CONT.EQ.100) GO TO 55
GO TO 17

```

```

31     HALF=RESP
41     SOM=SOM/2
      CONT=CONT+1
      FANG=FANG-SOM
      VAA=( FANG/VLUZ ) **2
C
      CALL CALR (VSS ,VAA ,RESP)
C
      IF (ABS (RESP) .LE.1E-5) GO TO 66
      VIGY=RESP
      FANG=FANG+2*SOM
      VAA=( FANG/VLUZ ) **2
C
      CALL CALR (VSS ,VAA ,RESP)
C
      IF (ABS (RESP) .LE.1E-5) GO TO 66
      IF (CONT.EQ.60) GO TO 55
      IF (HALF*VIGY.LE.0) GO TO 33
      IF (HALF*RESP.LE.0) GO TO 35
      IF (VIGY-HALF.LE.0) GO TO 37
      IF (RESP-HALF.LE.0) GO TO 39
      AUR1=VIGY
      AUR2=RESP
      FANG=FANG-SOM
      GO TO 41
37     AUR2=HALF
      HALF=VIGY
      GO TO 41

```

```

39    AUR1=HALF
      HALF=RESP
      GO TO 41
33    AUR1=VIGY
      AUR2=HALF
      SOM=SOM/2
      FANG=FANG-3*SOM
      GO TO 17
35    AUR1=HALF
      AUR2=RESP
      SOM=SOM/2
      FANG=FANG-SOM
      GO TO 17
C55    WRITE(*,29)
C29    FORMAT(//,15X,'NAO CONVERGE COM 60 ITERACOES')

55    write(*,*) 'NAO CONVERGE COM 100 ITERACOES'
      ret=100
66    RETURN
      END

C*****
      SUBROUTINE CALEQ2(FANG,DELT,ret)
C*****
C      SUB-ROTINA PRINCIPAL QUE CALCULA A SEGUNDA EQUACAO DE
C      BONETTI E ATIA
C*****

COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE
COMMON /CA/ HSUB,HVAR,W0

```

```

COMMON /PA/ PI,VLUZ,CSUB,HDIE

integer ret

C*****

      SONT=1

C      WRITE(1,11)

C11     FORMAT(10X,'DELT',19X,'VALOR DA EQ1',12X,'VALOR DA EQ2',

C      $12X,'VALOR DA EQ3','1')

81     IF(DELT-.5) 71,71,82

71     DIV=DELT/2

      GO TO 93

82     DIV=(1-DELT)/2

93     ZUX=(CDIE-CSUB)*((FANG/VLUZ)**2)

      AUX=SQRT(ZUX)*(HDIE/PI)-1E-05

      AUX=AUX-DELT

      IF(DIV.LE.AUX) GO TO 63

      DIV=AUX

63     DELT=DELT-DIV

C

      CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL)

C

      IF(ABS(SOL).LE.1E-05) GO TO 95

      SAUX=SOL

      DELT=DELT+2*DIV

C

      CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL)

C

      IF(ABS(SOL).LE.1E-05) GO TO 95

      PAUX=SOL

```

```

DELT=DELT-DIV
C
60      CALL SECEQ2 (FANG,DELT,SOL)
C
      IF (ABS (SOL) .LE.1E-05) GO TO 95
C      WRITE( 1,37) DELT,SAUX,SOL,PAUX
C37     FORMAT( 4( 10X,E14.7))
      IF (SAUX*SOL.LE.0) GO TO 58
      IF (PAUX*SOL.LE.0) GO TO 52
      GO TO 41
58     PAUX=SOL
      DIV=DIV/2
      DELT=DELT-DIV
      GO TO 27
52     SAUX=SOL
      DIV=DIV/2
      DELT=DELT+DIV
27     SONT=SONT+1
      IF (SONT.EQ.40) GO TO 97
      GO TO 60
41     HALF=SOL
53     DIV=DIV/2
      SONT=SONT+1
      DELT=DELT-DIV
C
      CALL SECEQ2 (FANG,DELT,SOL)
C
      IF (ABS (SOL) .LE.1E-5) GO TO 95

```

VIGY=SOL

DELT=DELT+2*DIV

C

CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL)

C

IF(ABS(SOL).LE.1E-5) GO TO 95

IF(SONT.EQ.40) GO TO 97

IF(HALF*VIGY.LE.0) GO TO 43

IF(HALF*SOL.LE.0) GO TO 45

ANQ=DIV/5

DELT=DELT-3*DIV

C

CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL)

C

SAUX=SOL

MINO=DELT

MENOR=SOL

C

DO 75 K=1,20

DELT=DELT+K*ANQ

C

CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL)

C

IF(SAUX*SOL.LE.0) GO TO 77

IF(MENOR-SOL.LE.0) GO TO 79

MENOR=SOL

MINO=DELT

GO TO 79

```

77      PAUX=SOL
        DIV=ANQ/2
        DELT=DELT-ANQ
        GO TO 60
79      SAUX=SOL
75      CONTINUE
C
        DELT=MINO
        GO TO 81
43      SAUX=VIGY
        PAUX=HALF
        DIV=DIV/2
        DELT=DELT-3*DIV
        GO TO 60
45      SAUX=HALF
        PAUX=SOL
        DIV=DIV/2
        DELT=DELT-DIV
        GO TO 60
C97     WRITE(*,88)
C88     FORMAT(//,15X,'EQ2 NAO CONVERGE COM 40 ITERACOES')
97      write(*,*) 'EQ2 NAO CONVERGE COM 40 ITERACOES'
        ret=40
95      RETURN
        END
C*****
C      RESOLUCAO DE PROBLEMAS DE UM RESSOADOR DIELETRICO
C*****

```

```

SUBROUTINE JOBES(XXXX,BJ0)

C*****
C
C   ESTA SUB-ROUTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C   POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO DE BESSEL DE PRIMEIRA ESPE-
C   CIE E ORDEM ZERO, "JO(X)".
C*****

DIMENSION C1(6),C1F(6),C1TH(6)

DATA C1/-2.2499997,1.2656208,-.3163866,.0444479,-.0039444,
$.00021/

DATA C1F/-.00000077,-.0055274,-.00009512,.00137237,-.00072805,
$.00014476/

DATA C1TH/-.04166397,-.00003954,.00262573,-.00054125,-
.00029333,
$.00013558/

C

IF(XXXX) 10,70,40

10  AUX=-XXXX

GO TO 20

40  AUX=XXXX

20  IF(AUX.LE.3E+00)GO TO 50

XS=3E+00/AUX

FSJ0=7.9788456E-01

TSJ0=-7.8539816E-01

C

DO 30 L=1,6

FSJ0=FSJ0+XS**L*C1F(L)

TSJ0=TSJ0+XS**L*C1TH(L)

30  CONTINUE

```

```

C
BJ0=FSJ0*COS(AUX+TSJ0)/SQRT(AUX)

GO TO 80

50 XS=AUX/3.E+00

SJ0=1.E+00

C

DO 60 L=1,6

NL=2*L

SJ0=SJ0+XS**NL*C1(L)

60 CONTINUE

C

BJ0=SJ0

GO TO 80

70 BJ0=1.E+00

80 RETURN

END

C*****

SUBROUTINE J1BES(XXXX,BJ1)

C*****

C ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO DE BESSEL DE PRIMEIRA
C ESPECIE E ORDEM UM, "J1(X)".

C*****

DIMENSION C2(6),C2F(6),C2TH(6)

DATA C2/-.56249985,.21093573,-.03954289,.00443319,-.00031761,
$.00001109/

DATA C2F/.00000156,.01659667,.00017105,-.00249511,.00113653,
$-.00020033/

```

```
DATA C2TH/.12499612,.0000565,-.00637879,.00074348,.00079824,  
$-.00029166/
```

C

```
IF(XXXX) 10,60,20  
10 AUX=-XXXX  
GO TO 25  
20 AUX=XXXX  
25 IF(AUX.GT.3.E+00) GO TO 40  
XS=AUX/3.E+00  
SJ1=5.E-01
```

C

```
DO 30 L=1,6  
NL=L*2  
SJ1=SJ1+XS**NL*C2(L)  
30 CONTINUE
```

C

```
BJ1=SJ1*AUX  
GO TO 70  
40 XS=3.E+00/AUX  
F1=7.9788456E-01  
TETA1=-2.35619449E+00
```

C

```
DO 50 L=1,6  
F1=F1+XS**L*C2F(L)  
TETA1=TETA1+XS**L*C2TH(L)  
50 CONTINUE
```

C

```
BJ1=F1*COS(AUX+TETA1)/SQRT(AUX)
```

```

        GO TO 70

60      BJ1=0

70      RETURN

      END

C*****
      SUBROUTINE KOBES(XXX,BK0)
C*****
C      ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C      POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO MODIFICADA DE BESSEL DE
C      SEGUNDA ESPECIE E ORDEM ZERO, "K0(X)".
C*****

      DIMENSION C5(6),D5(6)

      DATA C5/.4227842,.23069756,.0348859,.00262698,.0001075,
&.0000074/

      DATA D5/-.07832358,.02189568,-.01062446,-.00587872,-.0025154,
&.00053208/

C

      IF(XXX.EQ.0) GO TO 50

      IF(XXX.GT.0) GO TO 5

      AUXX=-XXX

      GO TO 10

5      AUXX=XXX

10     IF(AUXX.GT.2.E+00) GO TO 30

      XS=AUXX/2.E+00

      SK0=-5.7721566E-01

C

      DO 20 L=1,6

      NL=2*L

```

```

                SK0=SK0+XS**NL*C5(L)
20          CONTINUE
C
                AVLOG=LOG(5.E-01*AUXX)
                BBXX=AUXX
                CALL IOBES(BBXX,BII0)
                BK0=SK0-AVLOG*BII0
                GO TO 60
30          XS=2.E+00/AUXX
                SK0=1.25331414E+00
C
                DO 40 L=1,6
                SK0=SK0+XS**L*D5(L)
40          CONTINUE
C
                BK0=SK0/(EXP(AUXX)*SQRT(AUXX))
                GO TO 60
50          BK0=1.E+35
60          RETURN
          END
C*****
          SUBROUTINE K1BES(XXX,BK1)
C*****
C          ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C          POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO DE BESSEL DE SEGUNDA
C          ESPECIE E ORDEM UM, "K1(X)".
C*****
          DIMENSION C6(6),D6(6)

```

```
DATA C6/.15443144,-.67278579,-.18156897,-.01919402,-.00140404,  
$-.00068245/
```

```
DATA D6/.23498619,-.035562,.01504268,-.00780353,.00325614,  
$-.00068245/
```

C

```
IF(XXX.EQ.0) GO TO 45
```

```
IF(XXX.GT.0) GO TO 5
```

```
AUXX=-XXX
```

```
GO TO 10
```

5 AUXX=XXX

10 IF(AUXX.GT.2.E+00) GO TO 30

```
XS=AUXX/2.E+00
```

```
SK1=1.E+00
```

C

```
DO 20 L=1,6
```

```
NL=2*L
```

```
SK1=SK1+XS**NL*C6(L)
```

20 CONTINUE

C

```
AVLOG=AUXX*LOG(XS)
```

```
BBXX=AUXX
```

```
CALL I1BES(BBXX,BII1)
```

```
BK1=(AVLOG*BII1+SK1)/AUXX
```

```
GO TO 50
```

30 XS=2.E+00/AUXX

```
SK1=1.25331414E+00
```

C

```
DO 40 L=1,6
```

```

        SK1=SK1+XS**L*D6(L)
40      CONTINUE
C
        BK1=SK1/EXP(AUXX)/SQRT(AUXX)
        GO TO 50
45      BK1=1.E+35
50      RETURN
        END
C*****
        SUBROUTINE IOBES(XXXX,BI0)
C*****
C      ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C      POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO MODIFICADA DE BESSEL DE
C      PRIMEIRA ESPECIE E ORDEM ZERO,"I0(X)".
C*****
        DIMENSION C3(6),D3(8)
        DATA
C3/3.5156229,3.0899424,1.2067492,.2659732,.0360768,.0045813/
        DATA D3/.01328592,.00225319,-.00157565,.00916281,-.02057706,
        $.02635537,-.01647633,.00392377/
C
        IF(XXXX) 10,70,15
10      AUX=-XXXX
        GO TO 20
15      AUX=XXXX
20      IF(AUX.GT.3.75E+00) GO TO 40
        T=AUX/3.75E+00
        SI0=1.E+00

```

```

C
      DO 30 L=1,6
      NL=L*2
      SI0=SI0+T**NL*C3(L)
30    CONTINUE
C
      BI0=SI0
      GO TO 80
40    T=3.75E+00/AUX
      SI0=3.9894228E-01
C
      DO 50 L=1,8
      SI0=SI0+T**L*D3(L)
50    CONTINUE
C
      BI0=SI0*EXP(AUX)/SQRT(AUX)
      GO TO 80
70    BI0=1.E+00
80    RETURN
      END
C*****
      SUBROUTINE I1BES(XXXX,BI1)
C*****
C      ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C      POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO MODIFICADA DE BESSEL DE
C      PRIMEIRA ESPECIE E ORDEM UM, "I1(X)".
C*****
      DIMENSION C4(6),D4(8)

```

```

DATA C4/.87890594,.51498869,.15084934,.02658733,.00301532,
$.00032411/
DATA D4/-.03988024,-.00362018,.00163801,-.01031555,.02282967,
$-.02895312,.01787654,-.00420059/
C
IF(XXXX) 10,70,15
10 AUX=-XXXX
GO TO 20
15 AUX=XXXX
20 IF(AUX.LE.3.75E+00) GO TO 40
T=3.75E+00/AUX
SI1=3.9894228E-01
C
DO 30 L=1,8
SI1=SI1+T*L*D4(L)
30 CONTINUE
C
BI1=EXP(AUX)*SI1/SQRT(AUX)
GO TO 80
40 T=AUX/3.75E+00
SI1=5.E-01
C
DO 50 L=1,6
NL=L*2
SI1=SI1+T*NL*C4(L)
50 CONTINUE
C
BI1=SI1*AUX

```

```
        GO TO 80
70      BI1=0
80      RETURN
      END
```

C

APÊNDICE C

Programa para determinar a faixa de sintonia em frequência de um ressoador dielétrico, método "POSP"

```
C*****
***

COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE

COMMON /CA/ HSUB,HVAR,W0

COMMON /PA/ PI,VLUZ,CSUB,HDIE

character resp

integer ret

real alfas

C*****

C      PROGRAMA PRINCIPAL QUE RESOLVE AS EQUACOES DE MARIAM W.
C      POSPIESZALSKI
C*****

DIMENSION EPY(57), delta(57), fcia(57)

DATA EPY/17.,16.,15.,14.,13.,12.,11.,10.,9.,8.,7.5,7.
$,6.5,6.,5.5,5.,4.5,4.,3.7
$,3.5,3.4,3.3,3.2,3.1,3.,2.9,2.8,2.7
$,2.6,2.5,2.4,2.3,2.2,2.1,2.,1.9,1.8,1.7,1.6,1.5,1.4,1.3,1.2,
$1.1,1.,.9,.8,.7,.6,.5,.4,.3,.2,.15,.1,.05,.00/

C      OPEN(1,FILE='PRN' )

C*****

C      CARACTERISTICA DO RESSOADOR
C*****

ret=0
```

```

VLUZ=3.E+11
CVAR=1.E+00
DELT=5.E-01
PI=3.1415926E+00
do k=1,57
DELTA(k)=0.0
FCIA(k)=0.0
enddo

C*****
**
C      WRITE(0,*)'FORNECA A ALTURA E CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO'
22  print *, 'FORNECA A ALTURA E CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO'
    READ *, HSUB,CSUB
C      WRITE(*,105)HSUB,CSUB
C105  FORMAT(/,1X,'ALTURA DO SUBSTRATO=',E10.4,'MM' ,/,1X,
C      $'CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO=',E10.4)
    print*, ' '
    write(*,'(a,E10.4)') ' ALTURA DO SUBSTRATO = ',HSUB
    write(*,'(a,E10.4)') ' CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO = ',CSUB
    print*, ' '
    print *, 'FORNECA A ALTURA,RAIO E CTE DIELETRICA DO RESSOADOR'
    read *,HDIE,RDIE,CDIE
C      WRITE(*,110)HDIE,RDIE,CDIE
C110  FORMAT(1X,'ALTURA DO RESSOADOR=',E10.4,'MM' ,/,1X,
C      $'RAIO DO RESSOADOR=',E10.4,'MM' ,/,1X,'CTE DIELETRICA DO
RESSOADOR'
C      $,E10.4)
    print*, ' '

```

```

write(*, '(a,E10.4,a)') ' ALTURA DO RESSOADOR=', hdie, 'mm'
write(*, '(a,E10.4,a)') ' RAO DO RESSOADOR=', rdie, 'mm'

W0=2.405*VLUZ/(SQRT(CDIE)*RDIE)

FANG=W0

print*, ' '

print*, ' ALTURA DA TAMPA      VALOR DA FREQ.      VALOR DA DELTA'

C      WRITE(6,22)
C22    FORMAT(////,1X,'ALTURA DA TAMPA',14X,'VALOR DA FREQ.',15X,
C      '$VALOR DA DELTA',/)

      DO 33 K=1,57

      J=1

      HVAR=EPY(K)

C

      CALL CALEQ1(FANG,DELT,ret)

      if (ret.gt.0) go to 96

      CALL CALEQ2(FANG,DELT,ret,alfas)

      if (ret.gt.0) go to 96

C

      BEX=FANG

      BELT=DELT

      FREQ=FANG/(2*PI)

C

88    CALL CALEQ1(FANG,DELT,ret)

      if (ret.gt.0) go to 96

      CALL CALEQ2(FANG,DELT,ret,alfas)

      if (ret.gt.0) go to 96

C

```

```

IF((FANG-BEX)/FANG.LE.1E-15) GO TO 44
IF((DELT-BELT)/DELT.LE.1E-15) GO TO 44

IF(J.EQ.15) GO TO 55

BEX=FANG

BELT=DELT

J=J+1

GO TO 88

44 FANG=(FANG+BEX)/2

DELT=(DELT+BELT)/2

FREQ=FANG/(2*PI)

C WRITE(6,16) EPY(K),FREQ,DELT
C16 FORMAT(1X,E14.7,2(15X,E14.7))

write(*,'(3(e14.7))') EPY(K),FREQ,DELT

delta(k)=delt

fcia(k)=freq

GO TO 33

C55 WRITE(6,14)
C14 FORMAT(///,5X,'NAO CONVERGE COM 20 ITERACOES')

55 print*,'NAO CONVERGE COM 20 ITERACOES'

33 CONTINUE

96 print*,'IMPRIME ARQUIVO (S/N)'

read *,resp

if (resp .EQ. 's' .OR. resp .EQ. 'S') then

OPEN(22,FILE='posp_imprime.txt',STATUS='UNKNOWN')

write(22,'(a,E10.4)') ' ALTURA DO SUBSTRATO = ',HSUB

write(22,'(a,E10.4)') ' CTE DIELETRICA DO SUBSTRATO = ',CSUB

write(22,*) ' '

```

```

write(22,'(a,E10.4,a)') ' ALTURA DO RESSOADOR= ',hdie, ' mm'
write(22,'(a,E10.4,a)') ' RAIO DO RESSOADOR=',rdie, ' mm'
write(22,'(a,E10.4,a)') ' CTE DIELETRICA DO RESSOADOR= ',cdie
write(22,* ) ' '
write(22,* ) 'ALTURA DA TAMPA VALOR DA FREQ. VALOR DA DELTA'
write(22,* ) '
(GHZ) '
write(22,* ) ' '
do k=3,57
    if (fcia(k).ne.0.0) then
        write(22,'(3(e14.7,2x))') epy(k),fcia(k),delta(k)
    endif
enddo
if (ret.eq.40.or. ret.eq.20) then
    write(22,* ) 'Nao convergiu com ',ret,' iteracoes'
endif
if(ret.eq.12) then
    write(22,* ) 'Raiz negativa. Alfa= ',alfas
endif
close (22)
print*, ' arquivo gravado: posp.txt '
else
do k=1,57
DELTA(k)=0.0
FCIA(k)=0.0
enddo
endif
resp= ' '
print*, 'SAIR DO PROGRAMA (S/N)'

```

```

read *,resp
if (resp .NE. 's' .AND. resp .NE. 'S') then
    GO TO 22
ENDIF

C
STOP
END

C*****
C    RESOLUCAO DE PROBLEMAS DE UM RESSOADOR DIELETRICO
C*****
SUBROUTINE SECEQ2(FANG,DELT,SOL,RET,ALFAS)
C*****
C    SUB-ROTINA SECUNDARIA PARA CALCULAR A SEGUNDA EQUACAO
C    DE MARIAN W. POSPIESZALSKI
C*****

COMMON /CA/HSUB,HVAR,W0
COMMON /PA/PI,VLUZ,CSUB,HDIE
COMMON /MT/CDIE,CVAR,RDIE

INTEGER RET

real alfas

C*****
ALFA=(2.405/RDIE)**2-(FANG/VLUZ)**2
ALFS=(2.405/RDIE)**2-CSUB*(FANG/VLUZ)**2

IF(ALFA.LE.0) GO TO 12
IF(ALFS.LE.0) GO TO 12

C
ALFA=SQRT(ALFA)

```

```

ALFS=SQRT(ALFS)

BETA=DELT*PI/HDIE

C

X AUX=ALFA/(BETA*TANH(ALFA*HVAR))

Y AUX=ALFS/(BETA*TANH(ALFS*H SUB))

C

SOL=ATAN(X AUX)+ATAN(Y AUX)-DELT*PI

GO TO 99

C12  WRITE(1,16) ALFA,ALFS

C16  FORMAT(/,' RAIZ NEGATIVA',/,2(10X,E14.7))

12   print*, ' '

      if (alfa.lt.0) then

write(*,'(a,2(E14.7))') ' RAIZ NEGATIVA (alfa)= ',ALFA

      alfas=alfa

      else

write(*,'(a,2(E14.7))') ' RAIZ NEGATIVA (alfs)= ',ALFS

      alfas=alfs

      endif

      RET=12

99   RETURN

END

C*****

SUBROUTINE CALR(VSS,VAA,RESP)

C*****

C      ESTA SUB-ROTINA CALCULA O VALOR DA PRIMEIRA EQUACAO

C      DE MARIAM W. POSPIESZALSKI (ESTA EQUACAO E COMUM COM

C      A EQUACAO DE BONETTI)

C*****

```

COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE

C*****

ret=0

AUP=VAA*CDIE-VSS

IF(AUP.GT.0) GO TO 17

IF(AUP.EQ.0) GO TO 44

AKA=-AUP

GO TO 18

17 AKA=AUP

18 TKR=SQRT(AKA)

AUK=VSS-VAA*CVAR

IF(AUK.GT.0) GO TO 33

IF(AUK.EQ.0) GO TO 44

ASA=-AUK

GO TO 22

33 ASA=AUK

22 TKA=SQRT(ASA)

TKRR=TKR*RDIE

TKAA=TKA*RDIE

C

CALL JOBES(TKRR,RJ0)

CALL J1BES(TKRR,RJ1)

CALL K0BES(TKAA,RK0)

CALL K1BES(TKAA,RK1)

C

RESP=TKR*RJ0/RJ1+TKA*RK0/RK1

GO TO 11

C44 WRITE (1,12)

```

C12      FORMAT(' O VALOR DE VAA-VAA*CVAR E VAA*CDIE-VSS =ZERO' )
44      print*, ' '
        resp=.1E-5
        write (*,*) ' O VALOR DE VAA-VAA*CVAR E VAA*CDIE-VSS=ZERO'
11      RETURN
        END

C*****
      SUBROUTINE CALEQ1 (FANG,DELT,ret )
C*****

      COMMON /MT/  CDIE,CVAR,RDIE
      COMMON /CA/  HSUB,HVAR,W0
      COMMON /PA/  PI,VLUZ,CSUB,HDIE
      integer ret

C*****
C      SUB-ROTINA QUE CALCULA A PRIMEIRA EQUACAO DE
C      MARIAM W. POSPIESZALSKI
C*****

      ret=0
      CONT=0
      SOM=FANG/2
      FANG=FANG-SOM
      VSS=(DELT*PI/HDIE)**2
      VAA=(FANG/VLUZ)**2
C
      CALL CALR (VSS,VAA,RESP)
C
      IF (ABS (RESP) .LE. .1E-5) GO TO 66
      AUR1=RESP

```

```

FANG=FANG+2*SOM
VAA=( FANG/VLUZ ) **2
C
CALL CALR(VSS,VAA,RESP)
C
IF(ABS(RESP).LE..1E-5) GO TO 66
AUR2=RESP
FANG=FANG-SOM
17 VAA=( FANG/VLUZ ) **2
C
CALL CALR(VSS,VAA,RESP)
C
IF(ABS(RESP).LE..1E-5) GO TO 66
IF(AUR1*RESP.LE.0)GO TO 59
IF(AUR2*RESP.LE.0)GO TO 51
GO TO 31
59 AUR2=RESP
SOM=SOM/2
FANG=FANG-SOM
GO TO 19
51 AUR1=RESP
SOM=SOM/2
FANG=FANG+SOM
19 CONT=CONT+1
IF( CONT.EQ.40) GO TO 55
GO TO 17
31 HALF=RESP
41 SOM=SOM/2

```

CONT=CONT+1

FANG=FANG-SOM

VAA=(FANG/VLUZ) **2

C

CALL CALR(VSS,VAA,RESP)

C

IF(ABS(RESP).LE..1E-5) GO TO 66

VIGY=RESP

FANG=FANG+2*SOM

VAA=(FANG/VLUZ) **2

C

CALL CALR(VSS,VAA,RESP)

C

IF(ABS(RESP).LE..1E-5) GO TO 66

IF(CONT.EQ.40) GO TO 55

IF(HALF*VIGY.LE.0) GO TO 33

IF(HALF*RESP.LE.0) GO TO 35

IF(VIGY-HALF.LE.0) GO TO 37

IF(RESP-HALF.LE.0) GO TO 39

AUR1=VIGY

AUR2=RESP

FANG=FANG-SOM

GO TO 41

37

AUR2=HALF

HALF=VIGY

GO TO 41

39

AUR1=HALF

HALF=RESP

```

GO TO 41
33  AUR1=VIGY
    AUR2=HALF
    SOM=SOM/2
    FANG=FANG-3*SOM
GO TO 17
35  AUR1=HALF
    AUR2=RESP
    SOM=SOM/2
    FANG=FANG-SOM
GO TO 17
C55  WRITE(1,29)
C29  FORMAT(//,15X,'NAO CONVERGE COM 40 ITERACOES')
55  print*, ' '
    ret=40
    write (*,*) 'NAO CONVERGE COM 40 ITERACOES'
    FANG=W0
66  RETURN
    END
C*****
SUBROUTINE CALEQ2(FANG,DELT,ret,alfas)
C*****
C    SUB-ROTINA PRINCIPAL QUE CALCULA A SEGUNDA EQUACAO DE
C    MARIAM W. POSPIESZALSKI
C*****
COMMON /MT/ CDIE,CVAR,RDIE
COMMON /CA/ HSUB,HVAR,W0
COMMON /PA/ PI,VLUZ,CSUB,HDIE

```

```

integer ret

real alfas

C*****

ret=0

SONT=1

C WRITE(1,11)

C11 FORMAT(10X,'DELT',19X,'VALOR DA EQ1',12X,'VALOR DA EQ2',

C $12X,'VALOR DA EQ3','1')

81 IF(DELT-.5) 71,71,82

71 DIV=DELT/2

GO TO 93

82 DIV=(1-DELT)/2

93 ZUX=(CDIE-CSUB)*((FANG/VLUZ)**2)

AUX=SQRT(ZUX)*(HDIE/PI)-1E-05

AUX=AUX-DELT

IF(DIV.LE.AUX) GO TO 63

DIV=AUX

63 DELT=DELT-DIV

C

CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL,ret,alfas)

if (ret.ne.0) go to 95

C

IF(ABS(SOL).LE.1E-05) GO TO 95

SAUX=SOL

DELT=DELT+2*DIV

C

CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL,ret,alfas)

C

```

```

        if (ret.ne.0) go to 95
IF(ABS(SOL).LE.1E-05) GO TO 95
PAUX=SOL
DELT=DELT-DIV
C
60      CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL,ret,alfas)
        if (ret.ne.0) go to 95
C
IF(ABS(SOL).LE.1E-05) GO TO 95
C      WRITE(1,37) DELT,SAUX,SOL,PAUX
C37    FORMAT(4(10X,E14.7))
IF(SAUX*SOL.LE.0) GO TO 58
IF(PAUX*SOL.LE.0) GO TO 52
GO TO 41
58     PAUX=SOL
        DIV=DIV/2
        DELT=DELT-DIV
GO TO 27
52     SAUX=SOL
        DIV=DIV/2
        DELT=DELT+DIV
27     SONT=SONT+1
        IF(SONT.EQ.40) GO TO 97
GO TO 60
41     HALF=SOL
53     DIV=DIV/2
        SONT=SONT+1
        DELT=DELT-DIV

```

C

```
CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL,ret,alfas)
```

```
if (ret.ne.0) go to 95
```

C

```
IF(ABS(SOL).LE.1E-5) GO TO 95
```

```
VIGY=SOL
```

```
DELT=DELT+2*DIV
```

C

```
CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL,ret,alfas)
```

```
if (ret.ne.0) go to 95
```

C

```
IF(ABS(SOL).LE.1E-5) GO TO 95
```

```
IF(SONT.EQ.40) GO TO 97
```

```
IF(HALF*VIGY.LE.0) GO TO 43
```

```
IF(HALF*SOL.LE.0) GO TO 45
```

```
ANQ=DIV/5
```

```
DELT=DELT-3*DIV
```

C

```
CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL,ret,alfas)
```

```
if (ret.ne.0) go to 95
```

```
IF(ABS(SOL).LE.1E-5) GO TO 95
```

C

```
SAUX=SOL
```

```
MINO=DELT
```

```
MENOR=SOL
```

C

```
DO 75 K=1,20
```

DELT=DELT+K*ANQ

C

CALL SECEQ2(FANG,DELT,SOL,ret,alfas)

if (ret.ne.0) go to 95

C

IF(ABS(SOL).LE.1E-5) GO TO 95

IF(SAUX*SOL.LE.0) GO TO 77

IF(MENOR-SOL.LE.0) GO TO 79

MENOR=SOL

MINO=DELT

GO TO 79

77

PAUX=SOL

DIV=ANQ/2

DELT=DELT-ANQ

GO TO 60

79

SAUX=SOL

75

CONTINUE

C

DELT=MINO

GO TO 81

43

SAUX=VIGY

PAUX=HALF

DIV=DIV/2

DELT=DELT-3*DIV

GO TO 60

45

SAUX=HALF

PAUX=SOL

DIV=DIV/2

```

DELT=DELT-DIV

GO TO 60

C97  WRITE(1,88)
C88  FORMAT(//,'NAO CONVERGE COM 40 ITERACOES')
97   print*, ' '
      ret=40
      write(*,*) 'NAO CONVERGE COM 40 ITERACOES'
      DELT=.5E+00
C95  WRITE(1,55) DELT
C55  FORMAT(//,15X,'VALOR DA DELTA=',E14.7)
95   RETURN

      END

C=====

      SUBROUTINE JOBES(XXXX,BJ0)
C*****
C     ESTA SUB-ROUTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C     POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO DE BESSEL DE PRIMEIRA ESPE-
C     CIE E ORDEM ZERO, "JO(X)".
C*****

      DIMENSION C1(6),C1F(6),C1TH(6)

      DATA C1/-2.2499997,1.2656208,-.3163866,.0444479,-.0039444,
$.00021/
      DATA C1F/-.00000077,-.0055274,-.00009512,.00137237,-.00072805,
$.00014476/
      DATA C1TH/-.04166397,-.00003954,.00262573,-.00054125,-
.00029333,
$.00013558/

C

```

```

        IF (XXXX) 10,70,40
10     AUX=-XXXX

        GO TO 20

40     AUX=XXXX

20     IF (AUX.LE.3E+00) GO TO 50

        XS=3E+00/AUX

        FSJ0=7.9788456E-01

        TSJ0=-7.8539816E-01

C

        DO 30 L=1,6

        FSJ0=FSJ0+XS**L*C1F(L)

        TSJ0=TSJ0+XS**L*C1TH(L)

30     CONTINUE

C

        BJ0=FSJ0*COS(AUX+TSJ0)/SQRT(AUX)

        GO TO 80

50     XS=AUX/3.E+00

        SJ0=1.E+00

C

        DO 60 L=1,6

        NL=2*L

        SJ0=SJ0+XS**NL*C1(L)

60     CONTINUE

C

        BJ0=SJ0

        GO TO 80

70     BJ0=1.E+00

80     RETURN

```

```

END

C*****
C
C      SUBROUTINE J1BES(XXXX,BJ1)
C*****
C      ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C      POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO DE BESSEL DE PRIMEIRA
C      ESPECIE E ORDEM UM, "J1(X)".
C*****

C      DIMENSION C2(6),C2F(6),C2TH(6)

C      DATA C2/-.56249985,.21093573,-.03954289,.00443319,-.00031761,
C      $.00001109/
C      DATA C2F/.00000156,.01659667,.00017105,-.00249511,.00113653,
C      $-.00020033/
C      DATA C2TH/.12499612,.0000565,-.00637879,.00074348,.00079824,
C      $-.00029166/

C

C      IF(XXXX) 10,60,20

10    AUX=-XXXX

C      GO TO 25

20    AUX=XXXX

25    IF(AUX.GT.3.E+00) GO TO 40

C      XS=AUX/3.E+00

C      SJ1=5.E-01

C

C      DO 30 L=1,6

C      NL=L*2

C      SJ1=SJ1+XS**NL*C2(L)

30    CONTINUE

```

```

C
    BJ1=SJ1*AUX

    GO TO 70

40    XS=3.E+00/AUX

    F1=7.9788456E-01

    TETA1=-2.35619449E+00

C

    DO 50 L=1,6

    F1=F1+XS**L*C2F(L)

    TETA1=TETA1+XS**L*C2TH(L)

50    CONTINUE

C

    BJ1=F1*COS(AUX+TETA1)/SQRT(AUX)

    GO TO 70

60    BJ1=0

70    RETURN

    END

C*****

    SUBROUTINE KOBES(XXX,BK0)

C*****

C    ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C    POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO MODIFICADA DE BESSEL DE
C    SEGUNDA ESPECIE E ORDEM ZERO, "K0(X)".

C*****

    DIMENSION C5(6),D5(6)

    DATA C5/.4227842,.23069756,.0348859,.00262698,.0001075,
    $.0000074/

    DATA D5/-.07832358,.02189568,-.01062446,-.00587872,-.0025154,

```

\$.00053208/

C

IF (XXX.EQ.0) GO TO 50

IF (XXX.GT.0) GO TO 5

AUXX=-XXX

GO TO 10

5 AUXX=XXX

10 IF (AUXX.GT.2.E+00) GO TO 30

XS=AUXX/2.E+00

SK0=-5.7721566E-01

C

DO 20 L=1,6

NL=2*L

SK0=SK0+XS**NL*C5(L)

20 CONTINUE

C

AVLOG=LOG(5.E-01*AUXX)

BBXX=AUXX

CALL IOBES(BBXX,BII0)

BK0=SK0-AVLOG*BII0

GO TO 60

30 XS=2.E+00/AUXX

SK0=1.25331414E+00

C

DO 40 L=1,6

SK0=SK0+XS**L*D5(L)

40 CONTINUE

C

```

BK0=SK0/(EXP(AUXX)*SQRT(AUXX))

GO TO 60

50 BK0=1.E+35

60 RETURN

END

C*****
SUBROUTINE K1BES(XXX,BK1)
C*****
C ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO DE BESSEL DE SEGUNDA
C ESPECIE E ORDEM UM, "K1(X)".
C*****

DIMENSION C6(6),D6(6)

DATA C6/.15443144,-.67278579,-.18156897,-.01919402,-.00140404,
$-.00068245/

DATA D6/.23498619,-.035562,.01504268,-.00780353,.00325614,
$-.00068245/

C

IF(XXX.EQ.0) GO TO 45

IF(XXX.GT.0) GO TO 5

AUXX=-XXX

GO TO 10

5 AUXX=XXX

10 IF(AUXX.GT.2.E+00) GO TO 30

XS=AUXX/2.E+00

SK1=1.E+00

C

DO 20 L=1,6

```

```

NL=2*L
SK1=SK1+XS**NL*C6(L)
20 CONTINUE
C
AVLOG=AUXX*LOG(XS)
BBXX=AUXX
CALL I1BES(BBXX,BII1)
BK1=(AVLOG*BII1+SK1)/AUXX
GO TO 50
30 XS=2.E+00/AUXX
SK1=1.25331414E+00
C
DO 40 L=1,6
SK1=SK1+XS**L*D6(L)
40 CONTINUE
C
BK1=SK1/EXP(AUXX)/SQRT(AUXX)
GO TO 50
45 BK1=1.E+35
50 RETURN
END
C*****
SUBROUTINE I0BES(XXXX,BI0)
C*****
C ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO MODIFICADA DE BESSEL DE
C PRIMEIRA ESPECIE E ORDEM ZERO,"I0(X)".
C*****

```

```

DIMENSION C3(6),D3(8)

DATA
C3/3.5156229,3.0899424,1.2067492,.2659732,.0360768,.0045813/

DATA D3/.01328592,.00225319,-.00157565,.00916281,-.02057706,
$.02635537,-.01647633,.00392377/

C

IF(XXXX) 10,70,15

10  AUX=-XXXX

GO TO 20

15  AUX=XXXX

20  IF(AUX.GT.3.75E+00) GO TO 40

T=AUX/3.75E+00

SI0=1.E+00

C

DO 30 L=1,6

NL=L*2

SI0=SI0+T*NL*C3(L)

30  CONTINUE

C

BI0=SI0

GO TO 80

40  T=3.75E+00/AUX

SI0=3.9894228E-01

C

DO 50 L=1,8

SI0=SI0+T*L*D3(L)

50  CONTINUE

C

```

```

        BI0=SI0*EXP(AUX)/SQRT(AUX)

        GO TO 80

70      BI0=1.E+00

80      RETURN

        END

C*****
        SUBROUTINE I1BES(XXXX,BI1)

C*****

C      ESTA SUB-ROTINA CALCULA POR INTERMEDIO DE UMA APROXIMACAO
C      POLINOMIAL, O VALOR DA FUNCAO MODIFICADA DE BESSEL DE
C      PRIMEIRA ESPECIE E ORDEM UM, "I1(X)".

C*****

        DIMENSION C4(6),D4(8)

        DATA C4/.87890594,.51498869,.15084934,.02658733,.00301532,
        $.00032411/

        DATA D4/-.03988024,-.00362018,.00163801,-.01031555,.02282967,
        $-.02895312,.01787654,-.00420059/

C

        IF(XXXX) 10,70,15

10      AUX=-XXXX

        GO TO 20

15      AUX=XXXX

20      IF(AUX.LE.3.75E+00) GO TO 40

        T=3.75E+00/AUX

        SI1=3.9894228E-01

C

        DO 30 L=1,8

        SI1=SI1+T**L*D4(L)

```

30 **CONTINUE**

C

BI1=EXP(AUX)*SI1/SQRT(AUX)

GO TO 80

40 T=AUX/3.75E+00

SI1=5.E-01

C

DO 50 L=1,6

NL=L*2

SI1=SI1+T**NL*C4(L)

50 **CONTINUE**

C

BI1=SI1*AUX

GO TO 80

70 BI1=0

80 **RETURN**

END

C.....

ANEXO A
PUBLICAÇÕES

Artigos e resumos em anais de congressos

RANGEL, E. G. L.; NONO, M. C. A.; CASTRO, P. J.; MINEIRO, S. L.; SOUZA, J. V. C. Caracterização de microestruturas e propriedades dielétricas em microondas de cerâmicas do sistema ZnO – Nb₂O₅ –TiO₂. In: 18º. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECiMat - 2008), 2008, Porto de Galinhas, PE. Anais. São Paulo: ABC/ABM/ABPol, 2008. p. 1471-1480.

Artigos e resumos aceitos em anais de congressos

RANGEL, E. G. L.; NONO, M. C. A.; CASTRO, P. J.; MINEIRO, S. L.; SOUZA, J. V. C. Microwave dielectric properties of ceramics of ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ system. Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology – PTECH 2011.