

RESSOADORES CERÂMICOS DE ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ E INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NO VALOR DA CONSTANTE DIELÉTRICA

M. C. A. Nono¹, P. J. Castro², E. G. L. Rangel³, S. L. Mineiro¹

¹Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)

²Laboratório Associado de Plasma (LAP)

³Laboratório de Integração e Testes (LIT)

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE),

1227-010 São José dos Campos, SP, Brasil

e-mail: pedro.castro@inpe.br

O ressoador dielétrico (RD) é uma cerâmica usada em circuitos eletrônicos na faixa de frequência de microondas, onde desempenha o papel de elemento ressonante em filtros e osciladores de alta seletividade, devido ao alto valor da sua constante dielétrica. As propriedades dielétricas de um ressonador cerâmico são fortemente influenciadas por suas características microestruturais, sendo que a quantidade de poros afeta essas propriedades. Este trabalho apresenta um estudo da influência dos poros nos valores da constante dielétrica do sistema cerâmico de ZnO-Nb₂O₅-TiO₂. As misturas de pós de Nb₂O₅, ZnO e TiO₂ na fase cristalina de anatásio foram compactadas (uniaxial 100 MPa e isostáticas 300 MPa) e sinterizadas por reação de estado sólido nas temperaturas de 1100, 1200 e 1250 °C. Os valores da constante dielétrica determinados experimentalmente para as cerâmicas sinterizadas foram corrigidos para eliminar a influência dos poros. Os resultados mostraram que a porosidade e o tipo e quantidade de compostos cristalinos presentes nas cerâmicas influenciam os valores de constante dielétrica.

Palavras-chave: ressoadores dielétricos, porosidade, propriedades dielétricas em microondas, constante dielétrica.

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 de novos materiais 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. Por outro lado, a demanda gerada por sistemas de comunicação via satélite, utilizados nas transmissões comerciais e em pesquisas científicas por sistemas de telemetria, possibilitam a investigação das condições atmosféricas, meteorológicas e a observação da terra por meio do sensoriamento remoto^(1,2).

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 das características macroscópicas (composição química, estrutura cristalina e microestrutura da cerâmica, capacidade de polarização e condutividade elétrica). Na microestrutura, os poros atuam como componente diferente da(s) fase(s) sólida(s) da cerâmica e, portanto, afetam o valor da constante dielétrica determinada experimentalmente^(1,2).

Esta investigação estuda a influência da porosidade no valor da constante dielétrica de cerâmicas do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂, sendo o óxido de titânio na fase cristalina anatásio. A obtenção destes RDs visam a sua aplicação como oscilador local em um satélite de comunicações do INPE, com as seguintes características: constante dielétrica ≥ 40 e frequência de ressonância de 4 a 6 GHz.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas foram ZnO com 98,9 % em peso (Certronic), Nb₂O₅ com 99,9 % em peso (Companhia brasileira de Mineração - CBMM) e TiO₂ com 99,2 % em peso na fase cristalina anatásio (Certronic)⁽²⁾. As cerâmicas foram obtidas pela síntese dos compostos químicos via reações no estado sólido durante a etapa de sinterização⁽²⁾. Este procedimento de sinterização é realizado em uma única etapa difere daquele utilizado por Kim^(3,4) e Nenasheva⁽⁵⁾. As misturas dos pós iniciais foram realizadas a úmido em moinho de bolas e secas em estufa. Os pós foram compactados por prensagens uniaxial com 100 MPa de pressão e isostática com 300 MPa, na forma de pastilhas com 14 mm de diâmetro e 5,6 mm de altura. Estas dimensões permitem obter cerâmicas sinterizadas com relação altura/diâmetro

de aproximadamente 0,4 - uma forma de evitar modos eletromagnéticos indesejáveis. Os compactados foram sintetizados/sinterizados nas temperaturas de 1100, 1200 to 1250 °C por 3 horas (forno elétrico tipo mufla até 1800 °C, marca Nabertherm). As identificações das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas e as quantidades relativas destas fases foram obtidas pela análise de difratogramas de raios X (difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert powder). Os valores de densidade das cerâmicas sinterizadas foram obtidos pelo método de Arquimedes ⁽²⁾.

Os valores de constante dielétrica (ϵ_r) foram obtidos por medições realizadas na temperatura ambiente utilizando o arranjo experimental mostrado na Figura 1. Nas medições, a cerâmica é colocada em uma caixa metálica para eliminar perdas por radiação.

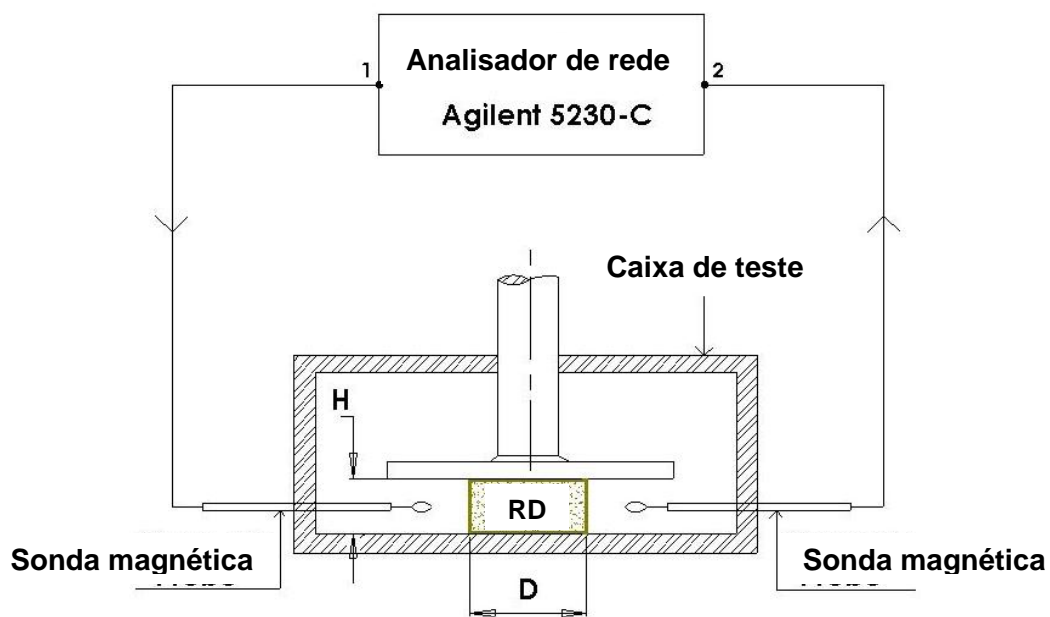


Figura 1. Arranjo experimental utilizado para a medição da frequência de ressonância e constante dielétrica

Para a determinação da constante dielétrica foi utilizado o método desenvolvido por Hakki e Coleman⁽⁶⁾, onde o RD é utilizado na configuração entre placas metálicas, posicionado diretamente sobre a parte inferior da caixa de teste e a tampa da caixa pelo acoplamento de duas sondas magnéticas para detectar o sinal radiado pelo ressoador, conforme ilustrado na Figura 1.

A determinação da constante dielétrica é feita a partir da Equação A, que relaciona a frequência de ressonância, a constante dielétrica e as dimensões do ressoador^(1,2):

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

onde:

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

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

k_1 = número de onda no interior do RD;

k_4 = número de onda na região 4;

$J_0(\alpha)$ = função de Bessel de ordem 0;

$J_1(\alpha)$ = função de Bessel de ordem 1;

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

$K_1(\beta)$ = 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 e

f_r = frequência de ressonância.

Como se pode observar, esta equação é função dos parâmetros físicos (altura - H e raio - a da amostra), da frequência de ressonância f_r e da constante dielétrica ε_r , que se quer determinar. Para isso, é suficiente medir a frequência de ressonância, pela solução da Equação A por meio de um programa computacional no aplicativo *Mathematica*^(1,2), e determina-se finalmente o valor de ε_r .

O valor da constante dielétrica obtido pela Equação A pode ser corrigido pela seguinte equação B⁽⁷⁾:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' \left(1 - \frac{3P(\varepsilon_r' - 1)}{2\varepsilon_r' + 1} \right) \quad (B)$$

onde:

ε_r = constante dielétrica determinada pela Equação A;

ε_r' = constante dielétrica corrigida e

P = fração de porosidade medida.

Os valores da constante dielétrica corrigida representam o material sem a presença de poros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos químicos cristalinos presentes nas cerâmicas sinterizadas, identificados pelas análises de difratogramas de raios X, foram $\text{Zn}_{0.15}\text{Nb}_{0.3}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_2$, $\text{Zn}_{0.17}\text{Nb}_{0.33}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ e $\text{ZnNb}_2\text{TiO}_8$, como mostrados na Figura 2 e na Tabela 1.

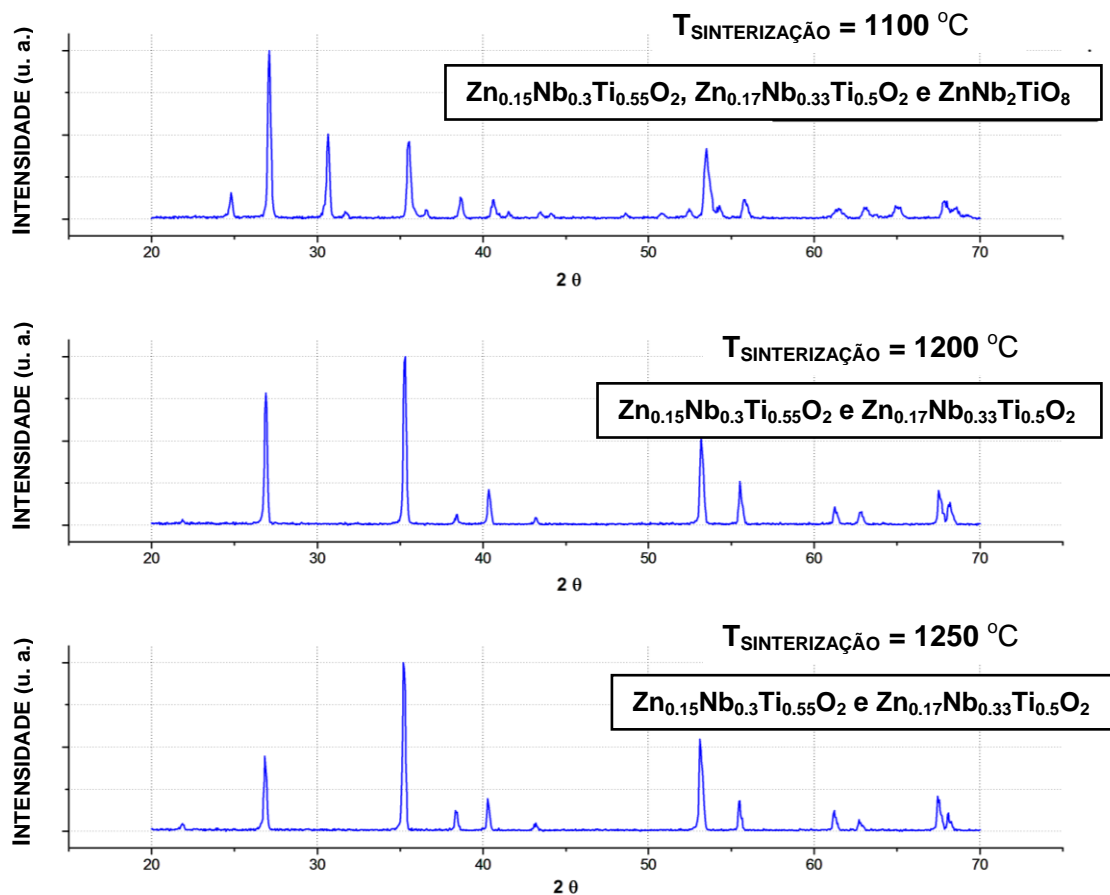


Figura 2. Difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas: 1100 °C (A1), 1200 °C (A2) e 1250 °C (A3).

Tabela 1. Quantidades relativas dos compostos químicos cristalinos obtidas por difratometria de raios X.

Cerâmica	Temperatura de sinterização (°C)	Quantidade relativa de fases cristalinas
A1	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 % $ZnNb_2TiO_8$
A2	1200	52 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 48 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$
A3	1250	52 % $Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$ 48 % $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$

Os dados mostram que a partir da temperatura de tratamento térmico de 1200°C não foi identificada na cerâmica a presença do composto químico $ZnNb_2TiO_8$. Os compostos químicos presentes na cerâmica A1, sinterizada em 1100°C, são semelhantes àqueles obtidos por outros autores⁽¹³⁻⁵⁾. 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.

Os valores de porosidade relativa das cerâmicas investigadas são apresentados na Tabela 2. Observa-se que nas cerâmicas com os mesmos tipos e quantidades relativas das fases cristalinas ($Zn_{0,15}Nb_{0,3}Ti_{0,55}O_2$, $Zn_{0,17}Nb_{0,33}Ti_{0,5}O_2$) a porosidade diminuiu com a temperatura de sinterização.

Tabela 2. Valores de porosidade relativa para as cerâmicas sinterizadas.

Cerâmica	T_{SINTERIZAÇÃO} (°C)	Porosidade Relativa (%)
A1	1100	5,66
A2	1200	5,83
A3	1250	4,22

A - TiO_2 anatásio

Pelo uso da Equação B foram obtidos os valores da constante dielétrica (ϵ_r') para as cerâmicas sem a presença de poros, mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de constante dielétrica medidos e corrigidos considerando a porosidade da cerâmica.

Sample	f_r (GHz) $\rightarrow \epsilon_r$	ϵ_r'
A1	5.1 \rightarrow 61.0	66,5
A2	4.8 \rightarrow 64.4	70,4
A3	5.1 \rightarrow 64.1	69,3

Outros fatores como tamanho de grãos, polarização e condutividade da microestruturas também podem afetar o valor da constante dielétrica, porém com intensidade menor. Assim, pode-se considerar que o valor corrigido da constante dielétrica é afetado com maior intensidade pela estrutura cristalina e composição química dos compostos químicos presentes em cada uma das cerâmicas investigadas. Considerando os tipos e as quantidades relativas das fases cristalinas mostradas na Tabela 3 que são as mesmas para as cerâmicas sinterizadas em 1200 e 1250 °C, os valores da constante dielétrica corrigida são coerentes para estas duas cerâmicas.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta investigação permitem concluir que cerâmicas dielétricas do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂, obtidas a partir de TiO₂ na estrutura cristalina anatásio, apresentam valores de constante dielétrica adequados para a aplicação de ressoadores dielétricos em microondas e utilização em condições de variação pequena de temperatura ambiente.

REFERÊNCIAS

- (1) CASTRO, P. J. Dielectric resonators and their applications in microwave oscillators. 1989. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Eletricidade, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, SP.
- (2) RANGEL, E. G. L. Estudo das propriedades elétricas em micro-ondas de cerâmicas do sistema ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ para aplicações em comunicações espaciais. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE-MCTI, São José dos Campos, SP.

(3) KHALAM, A. L.; THOMAS, S.; SEBASTIAN, M. T. Tailoring the microwave dielectric properties of $MgNb_2O_6$ and $Mg_4Nb_2O_9$ ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, v.4, n. 4, p. 359-366, 2007.

(4) KIM, D. W.; KIM, D. Y.; HONG, K. S., Phase relations and microwave dielectric properties of $ZnNb_2O_6-TiO_2$, *J. Mat. Res.*, v. 15, n. 6, 2000.

(5) KIM, D. W; KO, K. H.; KWON, D. K.; HONG, K. S. Origin of microwave dielectric loss in $ZnNb_2O_6-TiO_2$. *J. Amer. Ceram. Soc.*, v. 85, n. 5, p. 1169-1172, 2002.

[6] HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *Int. Radio Eng. Trans.*, MTT-8: p. 402-10, 1960.

(7) SEBASTIAN, M. T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Amsterdam: Elsevier Publications, 2008.

ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ DIELECTRIC RESONATORS AND THE POROSITY INFLUENCE ON DIELECTRIC CONSTANT VALUES

ABSTRACT

The dielectric resonator (DR) is a ceramic component used in electronic circuits which operates in the microwave frequency range, where it plays the role of resonant element and enables the construction of high selectivity filters and oscillators. The dielectric properties of a ceramic resonator are influenced by their microstructure characteristics as pores amount. This work shows a study about the influence of pores amount (porosity) on the dielectric constant values of ceramics from ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ system. Mixtures of Nb₂O₅, ZnO, and TiO₂ powders were compacted by uniaxial (100 MPa) and isostatic (300 MPa) pressing and sintered at 1100, 1200, and 1250 °C. The experimental dielectric constant values of the sintered ceramics were corrected to eliminate the porosity influence. The results showed that the porosity, and the type and quantities of crystalline chemical compounds in the ceramics influence the dielectric constant values.

Key-words: dielectric resonators, porosity, microwave dielectric properties, dielectric constant.