

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2009.12.11	(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE AVEIRO	
(30) Prioridade(s):	UATEC, ED. DA REITORA 3º PISO, CAMPUS	
(43) Data de publicação do pedido: 2011.06.14	UNIVERSITÁRIO DE SANTIAGO 3810-193	PT
(45) Data e BPI da concessão: /	AVEIRO	
	(72) Inventor(es):	
	PAULA MARIA LOUSADA SILVEIRINHA VILARINHO	PT
	AIYING WU	CN
	FU ZHI	CN
	ANGUS KINGON	US
	(74) Mandatário:	
	MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **DIELÉCTRICO COMPÓSITO SINTONIZÁVEL E PROCESSO DE FABRICO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO ESTÁ RELACIONADA COM MATERIAIS DIELÉCTRICOS COMPÓSITOS DE PERDAS DIELÉCTRICAS BAIXAS E COM SINTONABILIDADE ELEVADA DA PERMITIVIDADE DIELÉCTRICA RELATIVA, NA FORMA DE FILMES ESPESSOS, PARA APLICAÇÕES E INTEGRAÇÃO EM CIRCUITOS, COMO COMPONENTES PASSIVOS DE DISPOSITIVOS SINTONIZÁVEIS, DE UTILIZAÇÃO ÀS FREQUÊNCIAS RÁDIO E ÀS FREQUÊNCIAS DE MICROONDAS, E COM O MÉTODO DE FABRICAÇÃO DESTES MESMOS FILMES ESPESSOS, MAIS ESPECIFICAMENTE COM A COMBINAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELECTROFORÉTICA COM O PROCESSO DE SOL GEL, PARA FABRICAÇÃO DOS REFERIDOS FILMES ESPESSOS COMPÓSITOS, CONSTITUÍDOS POR UMA FASE DIELÉCTRICA DE PERDA DIELÉCTRICA BAIXA (Q ELEVADO), COMO OS TITANATOS DE BÁRIO DE TERRAS RARAS, BAO-RE2O3-TIO2 (SENDO RE = ND, SM, LA, NOMEADAMENTE), COMO DE NEODÍMIO (BAND2TI5O14, BNT), NOMEADAMENTE, E POR UMA FASE DE PERMITIVIDADE DIELÉCTRICA SINTONIZÁVEL PELA ACÇÃO DO CAMPO ELÉCTRICO, COMO COMPOSTOS DA SOLUÇÃO SÓLIDA ENTRE O TITANATO DE BÁRIO E O TITANATO DE ESTRÔNCIO, BATIO3 - SRTIO3, COMO (BA0.5 SR0.5)TIO3 (BST), NOMEADAMENTE.

R E S U M O**"DIELÉCTRICO COMPÓSITO SINTONIZÁVEL E PROCESSO DE FABRICO"**

A presente invenção está relacionada com materiais dieléctricos compósitos de perdas dieléctricas baixas e com sintonabilidade elevada da permitividade dieléctrica relativa, na forma de filmes espessos, para aplicações e integração em circuitos, como componentes passivos de dispositivos sintonizáveis, de utilização às frequências rádio e às frequências de microondas, e com o método de fabricação destes mesmos filmes espessos, mais especificamente com a combinação do processo de deposição electroforética com o processo de sol gel, para fabricação dos referidos filmes espessos compósitos, constituídos por uma fase dieléctrica de perda dieléctrica baixa (Q elevado), como os titanatos de bário de terras raras, $BaO-Re_2O_3-TiO_2$ (sendo $Re = Nd, Sm, La$, nomeadamente), como de neodímio ($BaNd_2Ti_5O_{14}$, BNT), nomeadamente, e por uma fase de permitividade dieléctrica sintonizável pela acção do campo eléctrico, como compostos da solução sólida entre o titanato de bário e o titanato de estrôncio, $BaTiO_3 - SrTiO_3$, como $(Ba_{0.5} Sr_{0.5})TiO_3$ (BST), nomeadamente.

D E S C R I Ç Ã O
"DIELÉCTRICO COMPÓSITO SINTONIZÁVEL E PROCESSO DE FABRICO"

Domínio técnico da invenção

A presente invenção relaciona-se com: (1) materiais dieléctricos, mais especificamente relaciona-se com materiais dieléctricos compósitos de perdas dieléctricas baixas e com sintonabilidade elevada da permitividade dieléctrica relativa pela acção do campo eléctrico, na forma de filmes espessos, de espessura nomeadamente superior a 10 microns e nomeadamente inferior a 100 microns, sobre substratos metálicos flexíveis e substratos não metálicos rígidos, para aplicações e integração em circuitos, como componentes passivos de dispositivos sintonizáveis, tais como osciladores sintonizáveis, "phase shifters" (dispositivos para deslocação de fase), varactores, entre outros, nomeadamente de utilização às frequências rádio e às frequências de microondas, e (2) o método de fabricação destes mesmos filmes espessos, mais especificamente com a combinação do processo de deposição electroforética com o processo de sol gel, para fabricação dos referidos filmes espessos compósitos, constituídos por uma fase dieléctrica de perda dieléctrica baixa (Q elevado), como os titanatos de bário de terras raras, $BaO-Re_2O_3-TiO_2$ (sendo $Re = Nd, Sm, La$, entre outros), como de neodímio ($BaNd_2Ti_5O_{14}$, BNT) entre outros e por uma fase de permitividade dieléctrica sintonizável pela acção do campo eléctrico, como compostos da solução sólida entre o titanato de bário e o titanato de estrôncio, $BaTiO_3 - SrTiO_3$, como $(Ba_{0.5} Sr_{0.5})TiO_3$ (BST), entre outros.

Sumário da invenção

A presente invenção é útil para: compatibilizar, num mesmo filme, baixas perdas dieléctricas com a sintonabilidade da permitividade dieléctrica, propriedades estas não existentes num só material e fundamentais para dispositivos que operam a frequências elevadas; a miniaturização de dispositivos para aplicações às frequências das microondas; e a possibilidade de aplicação a muitos outros sistemas electrocerâmicos, antevendo o alargamento das aplicações existentes e a fabricação de novos dispositivos electrónicos para aplicação a frequências elevadas.

A presente invenção descreve um dieléctrico compósito sintonizável que tem a característica de compreender um material dieléctrico sintonizável e compreender um material dieléctrico não sintonizável composto por um ou mais de: material da família dos bronzóides de tungsténio, nomeadamente $\text{BaO-Re}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, sendo $\text{Re} = \text{Nd, Sm, La}$, entre outros; MgTiO_3 ; $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$; $\text{Zr}_{0.8}\text{TiSn}_{0.2}\text{O}_4$; $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; ou afins; ou suas composições.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica do referido material dieléctrico não sintonizável ser $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, BNT.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica do referido material dieléctrico sintonizável compreender um ou mais de: a solução sólida de titanato de bário e estrôncio, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST; BaTiO_3 ; $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$; ou afins; ou suas composições.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica do referido material dieléctrico sintonizável ser $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender 80 a 95% em peso do referido material dielétrico não sintonizável de baixa perda, como como BaO-Re₂O₃-TiO₂, sendo Re = Nd, Sm, La, entre outros,, e por compreender 5 a 20 % em peso de pelo menos uma fase adicional de elevada sintonabilidade, como as soluções sólidas de titanato de bário e estrôncio.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender fases dielétricas e sintonizáveis com espessuras entre 5 a 100 microns de preferência entre 10 a 80 microns, ainda mais de preferência com espessuras entre 50 e 80 microns.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente um substrato metálico, como platina, ouro, prata, cobre, níquel, entre outros; ou substrato não metálicos como alumina, Al₂O₃, entre outros, para deposição da referida camada espessa de perdas dielétricas baixas, BNT.

Realizações preferenciais da presente invenção compreendem dispositivos electrónicos, compreendendo varactores, filtros sintonizáveis, dispositivos para deslocação de fase, co-planares e lineares, e antenas de arranjo em fase, condensadores multicamada de filmes espessos, condensadores planares que têm a característica de compreender um ou mais dielétricos compósitos sintonizáveis como anteriormente descritos.

A presente invenção descreve ainda um processo de fabrico do referido dielétrico compósito sintonizável que tem a característica de combinar o processo de deposição

electroforética com a deposição por sol gel, na obtenção de uma associação de um material dieléctrico não sintonizável de baixas perdas e de um material dieléctrico sintonizável, nomeadamente a solução sólida de titanato de bário e estrôncio, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, BST, em particular $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$, ou suas composições.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender os seguintes passos:

- deposição electroforética de camada espessa da matriz do dieléctrico de baixas perdas dieléctricas não sintonizável, como $BaO-Re_2O_3-TiO_2$, sendo $Re = Nd, Sm, La$, entre outros, ou suas composições;
- infiltração por metodologia sol gel de fase de características sintonizáveis, do referido material dieléctrico sintonizável na camada matriz;
- sinterização do filme compósito para sua densificação.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender para deposição da referida camada espessa da matriz da fase de perdas dieléctricas baixas, BNT: substratos metálicos, como platina, ouro, prata, cobre, níquel, entre outros; ou substratos não metálicos como alumina, Al_2O_3 , entre outros.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender os seguintes passos:

- síntese dos pós cerâmicos da matriz, pela preparação dos filmes espessos compósitos que envolve a preparação prévia de pós cerâmicos da composição da matriz, que para o caso particular de pós de $BaNd_2Ti_5O_{14}$, precursores de $BaCO_3$,

Nd_2O_5 e TiO_2 são misturados nas proporções adequadas para obter o composto em causa, em moinhos de bolas com corpos moentes de zircónia por cerca de 24 horas, em meio aquoso ou alcoólico, sendo a mistura resultante seca e calcinada para síntese do referido composto;

- preparação de suspensão estável dos pós da matriz para deposição electroforética, pela preparação da suspensão estabilizada, efectuada em diferentes meios suspensores, tal como a acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, >99.9%, o etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, >99.9%, e o ácido acético CH_3COOH , >99.9%, que para o caso da acetona $\text{I}_2 \geq 99.8\%$, dissolvido em isopropanol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, >99.9%, é usado como aditivo para ajustar o valor do pH da suspensão, neste caso de BNT, sendo que as suspensões usadas possuem a concentração de 10g / litro de pós de BNT e são ultrasonicadas até à dispersão completa dos pós;

- deposição electroforética de camada espessa da composição da matriz, sendo que os substratos são escolhidos de entre um grupo de metais flexíveis que compreende Pt, Ni, Cu entre outros, e de entre um grupo de óxidos rígidos que compreende Al_2O_3 , entre outros, sendo que a camada espessa do material da matriz é depositada por deposição electroforética, que sob a acção de um campo eléctrico as partículas carregadas suspensas no meio suspensor deslocam-se em direcção ao eléctrodo de carga oposta e depositam-se sobre o substrato formando uma camada continua, sendo que a espessura do filme depende da concentração da suspensão, voltagem aplicada e tempo, sendo que filmes de 10 a 80 microns de espessura podem ser depositados sob 40 V a 600 V em 30 s a 10 min, sendo os filmes depositados secos a 90°C por períodos de tempo até 24 h.

- preparação de sol estável da composição da segunda fase, sendo que o sol da fase é preparado usando como precursores de partida $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, >99.9%, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, >99.9%, e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, >99.9%, sendo que ácido acético glacial CH_3COOH , >99.9%, e etilenoglicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, >99.9%, são usados como solventes, e acetilacetona $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, >99.9%, como estabilizador do alcoxido de Ti, sendo pós de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ com uma razão molar de 5:5 dissolvidos em ácido acético sob agitação constante e a 80 °C, sendo $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ estabilizado com etileno glicol e acetilacetona e esta solução misturada com a solução de $\text{Ba}(\text{Ac})_2/\text{Sr}(\text{Ac})_2$ com uma razão molar de 1:1 sob agitação constante, sendo que após mistura durante 2 horas, a concentração da solução é ajustada para 0.25 mol/l e agitada por mais 1 hora;
- infiltração por espalhamento, spin coating, do sol da segunda fase, sendo que depois de secos os filmes são infiltrados por espalhamento com o sol da fase do dieléctrico sintonizável, sendo que após infiltração os filmes são secos e pirolisados a 350 °C por 5 minutos em prato quente, sendo este ciclo repetido até 10 vezes;
- sinterização dos filmes compósitos, em atmosfera de ar, entre 1100 e 1300 °C por diferentes períodos de tempo, dependendo do substrato, para densificar o compósito.

Antecedentes da Invenção

As aplicações sem fios, baseadas em parte nos dispositivos que operam às frequências rádio (RF) e em circuitos integrados, estão em franca rápida expansão e constituem um mercado importante para os fabricantes de semicondutores [1]. Estas aplicações incluem telefones móveis, "blue tooth" (ligações sem fio pessoais), "office voice"

(comunicações empresariais digitais de voz), vídeo, transmissão de dados através de redes locais sem fios (WLAN), sistemas de posicionamento global (GPS) e controlo da segurança automóvel, entre outros [2].

Em termos de materiais, a necessidade de utilização de frequências das microondas em circuitos miniaturizados tem resultado numa procura crescente e contínua de componentes passivos sintonizáveis sob a acção do campo eléctrico, como osciladores sintonizáveis, "phase shifters" (dispositivos para deslocação de fase), varactores, entre outros [3] [4]. Para estas aplicações são aspectos críticos uma permitividade dieléctrica, ϵ_r , moderada a elevada (o tamanho do ressonador dieléctrico é proporcional a $1/\epsilon_r^{1/2}$), associada a perdas dieléctricas baixas ($0.005 < \tan \delta < 0.01$), (elevado factor de qualidade, Q) e sintonabilidade dieléctrica elevada, $>10\%$ [5, 6].

O factor de qualidade Q (definido como o inverso da perda dieléctrica $1/\tan \delta$) é o considerado o parâmetro mais importante do comportamento dieléctrico de um material para um dispositivo de operação às frequências das microondas. O parâmetro Q tem um efeito significativo na velocidade e qualidade da onda electromagnética que atravessa o componente, contribuindo para a redução do ruído, um Q elevado permite distribuição ou armazenamento de sinal com perdas mínimas. A utilização de materiais dieléctricos de Q elevado resulta assim no consumo de menos potência em operação, aumento do tempo da bateria e do seu tempo de vida útil e na redução da dimensão e peso do dispositivo. É reconhecido que as comunicações futuras requererão uma banda alargada de frequências para comunicação, usando

técnicas de “frequency hopping” (mudança de frequência), de modo que se possa transmitir uma quantidade elevada de dados por cada largura de banda. Nestas circunstâncias os filtros sintonizáveis de actuação rápida “fast-acting tunable filter” (filtros sintonizáveis de acção rápida) são um componente fundamental [7].

Contudo, atingirem-se perdas dieléctricas baixas em simultâneo com permitividade dieléctrica e sintonabilidade elevada num mesmo material tem-se revelado problemático, não sendo conhecido até agora qualquer material que reúna estas características, visto que a combinação destas duas propriedades é, do ponto de vista fundamental, difícil de conseguir [6]. Em geral os materiais dieléctricos que apresentam valores elevados de permitividade dieléctrica (> 500) e boa sintonabilidade da permitividade dieléctrica, de que são um bom exemplo os materiais ferroeléctricos, exibem concomitantemente perdas dieléctricas elevadas, que limitam drasticamente a sua utilização às frequências das microondas. Há assim na prática, um compromisso entre a sintonabilidade da permitividade dieléctrica e a perda dieléctrica de um dado material.

De entre os materiais ferroeléctricos, é conhecido que composições da solução sólida de titanato de bário e estrôncio ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) (BST) são candidatos promissores para aplicações em dispositivos sintonizáveis para utilização às frequências das microondas, como filtros, “phase shifters” (dispositivos para deslocação de fase), varactores, entre outros [8]. O máximo de permitividade dieléctrica que ocorre próximo da temperatura ambiente e a capacidade de o modificar por alteração da estequiometria da solução sólida de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ tornam esta família de

materiais potenciais candidatos para as referidas aplicações. Contudo, há inúmeros problemas associados à utilização de composições de BST às frequências elevadas, em particular relacionados com as perdas dieléctricas elevadas que caracterizam estes materiais [9, 10]. Têm sido conduzidas inúmeras investigações com o objectivo de diminuir as perdas dieléctricas de BST [11], por exemplo através da adição de aditivos como MgO, Al₂O₃, entre outros, conhecidos como promotores de Q [7, 12, 13]. Contudo estes aditivos podem reagir quimicamente com BST, tornando as suas propriedades às frequências das microondas marcadamente dependentes dos parâmetros de processamento que podem danificar o desempenho do dispositivo.

Uma outra abordagem referida na literatura, porque intuitivamente se crê que as perdas dieléctricas dos ferroeléctricos podem ser melhoradas por combinação com dieléctricos de comportamento linear e de baixas perdas, é a "combinação" destes materiais. Através da combinação de um material dieléctrico não sintonizável de baixa perda dieléctrica em série com BST sintonizável, foi prevista a redução das perdas dieléctricas e da sintonabilidade da estrutura em camadas [14].

Em termos de materiais dieléctricos lineares que podem ser utilizados às frequências das microondas estes devem igualmente exibir perdas baixas ou Q elevado, permitividade dieléctrica elevada, e coeficiente de temperatura da permitividade baixo $TC\Sigma_r$ ($TC\Sigma_r$ baixo evita desvios da frequência devido a variações da temperatura) [15]. Dentro dos dieléctricos lineares de perdas dieléctricas baixas, a família dos bronzóides de titânio, bário e terras raras, BaO-Re₂O₃-TiO₂ (sendo Re = Nd, Sm, La, entre outros)

representa uma família comercial de materiais com aplicações nas microondas importante, devido aos valores elevados de ϵ_r (85), $\tan\delta$ baixo (0.0005) a ~ 1 MHz e $TC\epsilon_r$ baixo (-113 ppm/°C) (dados relativos a $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$) [16].

Descrição Geral da Invenção

No contexto do fabrico de materiais dieléctricos compósitos de perdas dieléctricas baixas e com sintonabilidade elevada da permitividade dieléctrica relativa, na forma de filmes espessos, a combinação de composições de $\text{BaO-Re}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ com composições de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, até agora não referida, poderá resultar em materiais de baixas perdas dieléctricas e elevada sintonabilidade da permitividade dieléctrica.

Do ponto de vista de fabricação, esta crescente indústria de dispositivos sem fios precisa de tecnologias de fabrico de baixo custo, que permitam a manufactura de dispositivos com densidade / integração de componentes elevada, pequenas dimensões e baixo peso [17]. Miniaturização de circuitos planares, antenas, filtros, acopladores, são alguns dos exemplos das actuais necessidades. E, por causa deste requisito actual de redução de volume, uma das soluções a considerar será o fabrico do dieléctrico cerâmico na forma de filme (espesso ou fino), para substituição dos actuais dieléctricos na forma de cerâmicos monolíticos, o que constitui também uma força motriz para a procura de processos de produção em série associados a custos de produção baixos [18].

As técnicas de preparação de filmes espessos são normalmente baseadas na densificação de filmes porosos. Uma camada de pós é obtida após deposição de uma suspensão sobre um substrato e a distinção entre as diferentes

metodologias é feita com base na metodologia usada para depositar o pó sobre o substrato e inclui, deposição por cinta ("tape casting"), serigrafia ("screen printing"), impressão por jacto ("jet printing") e deposição electroforética ("electrophoretic deposition, EPD") [19].

Assim, filmes espessos dieléctricos fabricados por deposição por cinta ou serigrafia apresentam elevado potencial para utilização como elementos de circuitos híbridos de rádio frequências/microondas, por causa dos baixos custos associados. Tem sido afirmado que os princípios que assistem ao projecto e operação de componentes/dispositivos de materiais funcionais (dieléctricos e ferroeléctricos) para operação às frequências das microondas podem ser aplicados a dispositivos fabricados à base de filmes espessos, com pequenos ajustes [20]. Contudo, até à data, as elevadas perdas e as limitações tecnológicas nas dimensões lineares associadas com a tecnologia dos filmes espessos, continuam a limitar o uso de filmes espessos de materiais funcionais em dispositivos sintonizáveis. Ao mesmo tempo, espera-se que os dispositivos planares feitos à base de filmes espessos exibam uma sintonabilidade inferior às dos filmes finos, já que apenas a parte superior do filme espesso contribuirá efectivamente para a sintonização, enquanto que o restante filme poderá ser considerado como uma região de capacidade não sintonizável em paralelo com a parte superior do filme [9, 10].

Em termos de metodologias para deposição de filmes espessos, a importância da deposição electroforética advém das suas características únicas, das quais vale a pena salientar a capacidade de conformação sobre uma gama

alargada de formas e estruturas tridimensionais complexas e porosas. Adicionalmente, e não menos importante para o fabrico dos dispositivos acima mencionados, trata-se de um método de fabrico simples, versátil, de custos baixos e facilmente adaptável a uma escala de produção industrial. E, quando em comparação com os outros métodos de fabricação de filmes espessos, a deposição electroforética permite a fabricação de camadas muito uniformes e com fácil controlo de espessura [21].

Neste enquadramento, a presente invenção foi concebida para ultrapassar a dificuldade associada à inexistência de material que conjugue baixas perdas dieléctricas com elevada sintonabilidade da permitividade dieléctrica e contribuir para o desenvolvimento de técnicas de fabrico, versáteis, de baixo custo e sem limitações geométricas, que permitam o fabrico de dispositivos miniaturizados a custos competitivos. Assim, a presente invenção combina num material compósito, composto por dois materiais, possuindo cada um deles propriedades optimizadas: um caracterizado por baixas perdas dieléctricas (elevado Q) e o outro por uma sintonabilidade da permitividade dieléctrica elevada. Por outro lado, a presente invenção combina o método de deposição electroforética com a deposição por sol gel para a fabricação de filmes espessos compósitos, de espessuras controladas e sobre substratos de geometrias variáveis.

A presente invenção pretende fabricar filmes espessos de materiais dieléctricos de propriedades optimizadas (baixas perdas dieléctricas, Q e sintonabilidade elevados) para serem usados em, por exemplo, varactores, filtros sintonizáveis, "phase shifters" (dispositivos para deslocação de fase) co-planares e lineares e antenas de

arranjo em fase (“phase array antennas”). A presente invenção pode também produzir condensadores multicamada de filmes espessos, de forma a possibilitar a manufactura de condensadores verticais sintonizáveis de elevadas capacidades e a baixos custos. Estes condensadores, bem como os condensadores planares formam a base dos filtros e ressonadores sintonizáveis de elevada potência.

Referências citadas:

- [1] H. S. Bennett, R. Brederlow, J. C. Costa, P. E. Cottrell, W. M. Huang, A. A. Immorlica, J. E. Mueller, M. Racanelli, H. Shichijo, C. E. Weitzel, B. Zhao, *IEEE Trans. Electron Devices*, 52, 1235, 2005
- [2] K. Yao, W. G. Zhu, X. Yao, *IEEE Trans. Compon. Packaging Technol.* 21, 20, 1998
- [3] Horwitz J. S., Chang W., Carter A. C., Pond J. M., Kirchoefer S. W., Christy D. B., Levy J., and Hubert C., *Integrated Ferroelectrics*, 22, 799, 1998
- [4] Levin I., Leapman R. D., and Kaiser D. L., *J. Mater. Res.*, 15, 1433, 2000
- [5] Park B. H., Peterson E. J., Jia Q. X., Lee J., Zeng X., Si W., and Xi X. X., *Appl. Phys. Lett.*, 78, 533, 2001
- [6] Sengupta L. C. and Sengupta S., *Mater. Research Innovations*, 2, 278, 1999
- [7] Sengupta et al., U.S. patent application Ser. No. 09/882,605 filed June. 15, 2001, (Assignee: Paratek Microwave, Inc.)
- [8] Chang W. and Sengupta L. C., *J. Appl. Phys.*, 92, 3941, 2002
- [9] Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J. and Setter N., *Journal of Electroceramics*, 11, 5, 2003
- [10] Gevorgian S. S. and Kollberg E. L., *IEEE Trans. on Microwave Theory and Tech.*, 49, 2117, 2001

- [11] Chen C. L., Feng H. H., Zhang Z., Brazdeikis A., Huang Z. J., Chu W. K. And Chu C.W., *Appl. Phys. Lett.*, 75, 412, 1999
- [12] 15. Wu L., Chen Y. C., Huang C. L., Chou Y. P. and Tsai Y. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1713, 2000
- [13] Ngo E., Joshi P. C., Cole M. W., and Hubbard C. W., *Appl. Phys. Lett.*, 79, 248, 2001
- [14] Irvin P., Levy J., Guo R., and Bhalla A., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 042903, 2005
- [15] R. J. Cava, W. F. Peck, J. J. Krajewski, G. L. Roberts, B. P. Barber, H. M. O'Bryan, P. L. Gammel, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1396, 1997
- [16] D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberacek, D. Suvorov, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 55, 346, 1978
- [17] D. Stephens, P. R. Young, I. D. Robertson, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 53, 1, 2005
- [18] K. J. Williams, A. Curley, M. Tunnicliffe, P. Barrett, P. J. Scott, J. Ferguson, EUROCON'2001, *Trends in Communications*, 1, 178, 2001
- [19] A. L. Kholkin, A. Y. Wu, P. M. Vilarinho, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, 5, 1. 2004
- [20] C. Weil, P. Wang, H. Downar, J. Wenger, and R. Jakoby, *Frequenz*, 54, 250, 2000
- [21] I. Corni, M. P. Ryan, A. R. Boccaccini, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 7, 1353, 2008

Documentos de patentes mencionadas

- [1]Sengupta et al., U.S. patent application Ser. No. 09/882,605 filed June. 15, 2001, (Assignee: Paratek Microwave, Inc.)

Descrição detalhada da invenção

A presente invenção compreende nomeadamente:

- i) o fabrico de filmes espessos compósitos de dieléctricos de perdas dieléctricas baixas (Q elevado), inferiores a 0.001 a 1 MHz, de permitividades dieléctricas intermédias com valores compreendidos entre 70 e 300 e de elevada sintonabilidade da permitividade dieléctrica, sintonabilidade superior a 14 por cento a campos eléctricos de 2 kV/cm, nos quais a fase responsável pelas perdas baixas é da família dos bronzoides de tungsténio $BaO-Re_2O_3-TiO_2$ (sendo $Re = Nd, Sm, La$, entre outros), como $BaNd_2Ti_5O_{14}$ (BNT) e a fase responsável pela sintonização elevada é da família da solução sólida $BaTiO_3 - SrTiO_3$, como $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$ (BST), permitindo: 1) compatibilizar num mesmo filme baixas perdas dieléctricas com a sintonabilidade da permitividade dieléctrica, propriedades estas não existentes num só material e fundamentais para dispositivos que operam a frequências elevadas, 2) a miniaturização de dispositivos para aplicações às frequências das microondas e 3) a possibilidade de aplicação a muitos outros sistemas electrocerâmicos, antevendo o alargamento das aplicações existentes e a fabricação de novos dispositivos electrónicos para aplicação a frequências elevadas;
- ii) o desenvolvimento de método de fabricação dos referidos compósitos através da combinação da metodologia de deposição electroforética, para deposição de uma camada espessa da matriz da fase de perdas dieléctricas baixas (BNT), sobre substratos metálicos, como platina, ouro, prata, cobre, níquel, entre outros e substratos não metálicos como alumina (Al_2O_3) e outros, com a metodologia sol gel, para infiltração da fase sintonizável (neste caso BST), nesta camada espessa, de modo a que as propriedades

finais do compósito possam ser controladas através da espessura e proporção de cada uma das fases no compósito.

Breve apresentação da invenção

Revelam-se filmes dieléctricos espessos compósitos que conjugam as propriedades de baixa perda dieléctrica (Q elevado) e permitividade dieléctrica intermédia com a de sintonabilidade da permitividade dieléctrica e o método de fabrico destes mesmos filmes. Os filmes dieléctricos espessos compósitos com estas características destinam-se a aplicações em sistemas de antenas com arranjos em phase ("phased array antenna systems"), filtros e dispositivos similares para operação a frequências elevadas.

O princípio que lhes assiste é a conjugação no filme compósito de uma fase de baixa perda dieléctrica, nomeadamente da família dos titanatos de bário e de terras raras ($BaO-Re_2O_3-TiO_2$ (sendo $Re = Nd, Sm, La$, entre outros), como $BaNd_2Ti_5O_{14}$ (BNT), com uma fase de elevada sintonabilidade da permitividade dieléctrica, nomeadamente da família da solução sólida de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, o que permite conjugar num mesmo filme características de sintonabilidade de permitividade dieléctrica com perdas dieléctricas baixas, características estas impossíveis de compatibilizar num material único, preenchendo assim uma lacuna tecnológica em termos de materiais para aplicações às frequências das microondas e abrindo a possibilidade de desenvolvimento de novos dispositivos.

Revela-se um(o) método de fabricação dos filmes dieléctricos compósitos espessos de baixas perdas dieléctricas e sintonizáveis com espessuras entre 5 a 80 microns, de preferência com espessuras entre 10 e 50

microns, através da combinação da deposição electroforética e da metodologia sol gel, sobre substratos metálicos, como platina, ouro, prata, cobre, níquel, entre outros e substratos não metálicos como alumina (Al_2O_3) e outros, que compreende:

- 1) deposição de camada espessa da matriz do dieléctrico de baixas perdas dieléctricas por deposição electroforética,
- 2) infiltração por metodologia sol gel de fase de características sintonizáveis, na camada matriz,
- 3) sinterização do filme compósito para sua densificação.

Os filmes compósitos são constituídos por cerca de 80 a 95 % em peso de material da fase dieléctrica de baixa perda (Q elevado), como os titanatos de bário e de terras raras e cerca de 5 a 20 % em peso de pelo menos uma fase adicional de elevada sintonabilidade, como as soluções sólidas de titanato de bário e estrôncio. As propriedades finais do filme espesso compósito podem ser controladas através da espessura e proporção de cada uma das fases no compósito.

A relevância da invenção relaciona-se com: i) a possibilidade de compatibilizar num mesmo filme baixas perdas dieléctricas com a sintonabilidade da permitividade dieléctrica, propriedades estas não existentes num só material e fundamentais para dispositivos que operam a frequências elevadas, ii) a possibilidade de miniaturização dos dispositivos e iii) a possibilidade de aplicação a muitos outros sistemas de electrocerâmicos, antevendo o alargamento das aplicações existentes e a fabricação de novos dispositivos electrónicos para aplicação a frequências elevadas.

Descrição detalhada de realizações preferenciais

De modo a preencher uma lacuna actualmente existente a nível de materiais dieléctricos sintonizáveis a frequências elevadas, a presente invenção revela filmes compósitos espessos e metodologia de fabrico dos referidos filmes sintonizáveis e de perdas dieléctricas baixas. Os filmes espessos compósitos de dieléctricos apresentam várias vantagens sobre os materiais para aplicações sintonizáveis em uso correntemente. Estas vantagens incluem: i) possibilidade de compatibilização num mesmo filme da fase de elevado Q com a fase de elevada sintonabilidade, características estas não existentes num material só, ii) possibilidade de manipulação das características dieléctricas finais do filme por manipulação das variáveis do processo de fabrico e iii) possibilidade de integração de vários elementos do circuito num mesmo substrato e iv) miniaturização dos dispositivos.

Os filmes espessos compósitos objecto desta invenção compreendem preferencialmente uma matriz de $(\text{BaO}-\text{Re}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2)$ (sendo $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{La}$, entre outros), como $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ (BNT), e uma segunda fase de elevada sintonabilidade da permitividade dieléctrica, nomeadamente da família da solução sólida de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, por exemplo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$. Contudo, outros materiais dieléctricos de baixas perdas dieléctricas podem ser parcialmente ou integralmente usados em substituição de $\text{BaO}-\text{Re}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (sendo $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{La}$, entre outros), tais como MgTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Zr}_{0.8}\text{TiSn}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ e afins. E a fase de permitividade dieléctrica sintonizável pode incluir $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ e afins.

A preparação destes filmes espessos compósitos engloba as seguintes etapas:

1) *síntese dos pós cerâmicos da matriz*: a preparação dos filmes espessos compósitos envolve a preparação prévia de pós cerâmicos da composição da matriz. Para o caso particular de pós de $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, precursores de BaCO_3 , Nd_2O_5 e TiO_2 são misturados nas proporções adequadas para obter o composto em causa, em moinhos de bolas com corpos moentes de zircónia por cerca de 24 horas, em meio aquoso ou alcoólico. A mistura resultante é seca e calcinada para síntese do referido composto. A temperatura de calcinação é determinada por análises termogravimétricas e a temperatura de sinterização, determinada por análises dilatométricas, é escolhida de forma a garantir a densificação máxima do filme compósito.

2) *preparação de suspensão estável dos pós da matriz para deposição electroforética*: a preparação da suspensão estabilizada pode ser efectuada em diferentes meios suspensores, tal como a acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, >99.9%), o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, >99.9%), e o ácido acético (CH_3COOH , >99.9%). Para o caso da acetona I₂ (≥99.8%, Aldrich) dissolvido em iso-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, >99.9%) é usado como aditivo para ajustar o valor do pH da suspensão, neste caso de BNT. A estabilidade das suspensões é analisada por transmitância da luz UV, distribuição de tamanho médio de partícula e potencial zeta da suspensão. Com base na variação do potencial zeta, o pH da suspensão é regulado de forma a obter a homogeneização óptima para a suspensão, que garantirá a qualidade dos filmes finais. As suspensões usadas possuem a concentração de 10g / litro de pós de BNT e são ultrasonificadas até à dispersão completa dos pós.

3) *deposição electroforética de camada espessa da composição da matriz:* os substratos são escolhidos de entre um grupo de metais flexíveis que compreende Pt, Ni, Cu entre outros e de entre um grupo de óxidos rígidos que compreende Al_2O_3 , entre outros. A camada espessa do material da matriz é depositada por deposição electroforética. Sob a acção de um campo eléctrico as partículas carregadas suspensas no meio suspensor deslocam-se em direcção ao eléctrodo de carga oposta e depositam-se sobre o substrato formando uma camada continua. A espessura do filme depende da concentração da suspensão, voltagem aplicada e tempo. Nas presentes condições, filmes de 10 a 80 microns de espessura podem ser depositados sob 40 V a 600 V em 30 s a 10 min. Os filmes depositados são secos a 90°C por períodos de tempo até 24 h.

4) *preparação de sol estável da composição da segunda fase:* O sol da fase é preparado usando como precursores de partida $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (>99.9%), $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (>99.9%) e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (>99.9%). Ácido acético glacial (CH_3COOH) (>99.9%) e etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,) (>99.9%) são usados como solventes, e acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) (>99.9%) como estabilizador do alcoóxido de Ti. Pós de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ com uma razão molar de 5:5 são dissolvidos em ácido acético sob agitação constante e a 80°C . $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ é estabilizado com etileno glicol e acetilacetona e esta solução misturada com a solução de $\text{Ba}(\text{Ac})_2/\text{Sr}(\text{Ac})_2$ com uma razão molar de 1:1 sob agitação constante. Após mistura durante 2 horas, a concentração da solução é ajustada para 0.25 mol/l e agitada por mais 1 hora.

5) *infiltração por espalhamento ("spin coating") do sol da segunda fase:* Depois de secos os filmes são infiltrados por espalhamento com o sol da fase do dieléctrico sintonizável. Após infiltração os filmes são secos e pirolisados a 350 °C por 5 minutos em prato quente. Este ciclo é repetido até 10 vezes.

6) *sinterização dos filmes compósitos, como abaixo descrito:* os filmes espessos compósitos são sinterizados em atmosfera de ar, entre 1100 e 1300 °C por diferentes períodos de tempo, dependendo do substrato, para densificar o compósito.

Apesar de filmes espessos compósitos terem sido já fabricados para aplicações electrónicas usando diferentes materiais, composições da família dos bronzóides de tungsténio, como $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ e outros dieléctricos de baixa perda dieléctrica (elevado Q) não foram ainda combinados na forma de filmes espessos com composições, óxidos ou aditivos com a propriedade de sintonabilidade da permitividade dieléctrica através do campo eléctrico, para ajustar as propriedades electrónicas a sintonabilidade / desfazador de fase de filmes espessos.

Descrição das Figuras

Para uma mais fácil compreensão da invenção juntam-se em anexo as figuras, as quais, representam realizações preferenciais do invento que, contudo, não pretendem, limitar o objecto da presente invenção.

A Figura 1 ilustra os difractogramas de Raios X dos filmes compósitos de BNT - BST sobre substratos de Pt e sinterizados a 1300 °C / 1h. Para efeitos de comparação

estão também representados os espectros de difracção de Raios X dos membros individuais da solução sólida BNT e BST. As riscas de difracção de JCPDS 33-0166 estão indicadas na parte inferior da figura.

A espessura dos filmes compósitos é variável e depende dos parâmetros de processamento, sendo espessuras de cerca de e acima de 50 micron as mais aconselháveis. A Figura 2 ilustra a microestrutura de filmes compósitos espessos de BNT - BST sobre substratos de Pt e sinterizados a 1300 °C / 1h (a) e (b) e também a análise química elementar (c) do estrôncio por difracção de electrões.

A Figura 3 ilustra a dependência da permitividade dieléctrica (a) e da perda dieléctrica (b) em função de frequência de filmes espessos compósitos de BNT-BST sobre Pt e sinterizados a 1300°C/1h. A resposta eléctrica individual de cada um dos membros da solução sólida está indicada para efeitos de comparação.

Filmes espessos compósitos de $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ com 5 por cento em peso de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ exibem a constante dieléctrica a 1 MHz de 280, a perda dieléctrica a 1 MHz de 0.0014, e a sintonabilidade de 14 por cento a 2 kV/cm. A sintonabilidade destes filmes espessos pode atingir 30 por cento dependendo da composição do filme espesso compósito e do campo eléctrico aplicado.

A Figura 4 ilustra a dependência da permitividade dieléctrica relativa e da perda dieléctrica do campo DC de filmes espessos de (a) BST, (b) BNT-BST e (c) BNT sinterizados a 1300 °C/1.

A Figura 5 representa a dependência da permitividade da temperatura de filmes espessos compósitos de BNT-BST sobre Pt e sinterizados a 1300°C/1h.

Lisboa, 11 de Dezembro de 2009

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1. Dielétrico compósito sintonizável **caracterizado por** compreender um material dielétrico sintonizável e compreender um material dielétrico não sintonizável composto por um ou mais de: material da família dos bronzóides de tungstênio, nomeadamente $BaO-Re_2O_3-TiO_2$, sendo $Re = Nd, Sm, La$, entre outros; $MgTiO_3$; $Ba_2Ti_9O_{20}$; $Zr_{0.8}TiSn_{0.2}O_4$; $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$; ou afins; ou suas composições.

2. Dielétrico compósito sintonizável de acordo com a reivindicação anterior **caracterizado por** o referido material dielétrico não sintonizável ser $BaNd_2Ti_5O_{14}$, BNT.

3. Dielétrico compósito sintonizável de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores **caracterizado por** o referido material dielétrico sintonizável compreender um ou mais de: a solução sólida de titanato de bário e estrôncio, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, BST; $BaTiO_3$; $Pb(Zr,Ti)O_3$; ou afins; ou suas composições.

4. Dielétrico compósito sintonizável de acordo com a reivindicação anterior **caracterizado por** o referido material dielétrico sintonizável ser $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$.

5. Dielétrico compósito sintonizável de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores **caracterizado por** compreender 80 a 95% em peso do referido material dielétrico não sintonizável de baixa perda, como $BaO-Re_2O_3-TiO_2$, sendo $Re = Nd, Sm, La$, entre outros, e por compreender 5 a 20 % em peso de pelo menos uma fase

adicional de elevada sintonabilidade, como as soluções sólidas de titanato de bário e estrôncio.

6. Dielétrico compósito sintonizável de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores **caracterizado por** compreender fases dielétricas e sintonizáveis com espessuras entre 5 a 100 microns de preferência entre 10 a 80 microns, ainda mais de preferência com espessuras entre 50 e 80 microns.

7. Dielétrico compósito sintonizável de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores **caracterizado por** compreender adicionalmente um substrato metálico, como platina, ouro, prata, cobre, níquel, entre outros; ou substrato não metálicos como alumina, Al_2O_3 , entre outros, para deposição da referida camada espessa de perdas dielétricas baixas, BNT.

8. Dispositivo electrónico compreendendo varactores, filtros sintonizáveis, dispositivos para deslocação de fase, co-planares e lineares, e antenas de arranjo em fase, condensadores multicamada de filmes espessos, condensadores planares de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores **caracterizado por** compreender um ou mais dielétricos compósitos sintonizáveis como anteriormente descritos.

9. Processo de fabrico de dielétrico compósito sintonizável **caracterizado por** combinar o processo de deposição electroforética com a deposição por sol gel, na obtenção de uma associação de um material dielétrico não sintonizável de baixas perdas e de um material dielétrico sintonizável, nomeadamente a solução sólida de titanato de

bário e estrôncio, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, BST, em particular $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$, ou suas composições.

10. Processo de fabrico de dieléctrico compósito sintonizável de acordo com a reivindicação anterior **caracterizado por** compreender os seguintes passos:

- a. deposição electroforética de camada espessa da matriz do dieléctrico de baixas perdas dieléctricas não sintonizável da família dos bronzóides de tungsténio, nomeadamente $BaO-Re_2O_3-TiO_2$, sendo $Re = Nd, Sm, La$, entre outros, ou suas composições;
- b. infiltração por metodologia sol gel de fase de características sintonizáveis, do referido material dieléctrico sintonizável na camada matriz;
- c. sinterização do filme compósito para sua densificação.

11. Processo de fabrico de dieléctrico compósito sintonizável de acordo com a reivindicação anterior **caracterizado por** compreender para deposição da referida camada espessa da matriz da fase de perdas dieléctricas baixas, BNT: substratos metálicos, como platina, ouro, prata, cobre, níquel, entre outros; ou substratos não metálicos como alumina, Al_2O_3 , entre outros.

12. Processo de fabrico de dieléctrico compósito sintonizável de acordo com a reivindicação anterior **caracterizado por** compreender os seguintes passos:

- a. síntese dos pós cerâmicos da matriz, pela preparação dos filmes espessos compósitos que envolve a preparação prévia de pós cerâmicos da composição da matriz, que para o caso particular de pós de $BaNd_2Ti_5O_{14}$, precursores de $BaCO_3$, Nd_2O_5 e TiO_2 são misturados nas

proporções adequadas para obter o composto em causa, em moinhos de bolas com corpos moentes de zircónia por cerca de 24 horas, em meio aquoso ou alcoólico, sendo a mistura resultante seca e calcinada para síntese do referido composto;

b. preparação de suspensão estável dos pós da matriz para deposição electroforética, pela preparação da suspensão estabilizada, efectuada em diferentes meios suspensores, tal como a acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, >99.9%, o etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, >99.9%, e o ácido acético CH_3COOH , >99.9%, que para o caso da acetona $\text{I}_2 \geq 99.8\%$, dissolvido em isopropanol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, >99.9%, é usado como aditivo para ajustar o valor do pH da suspensão, neste caso de BNT, sendo que as suspensões usadas possuem a concentração de 10g / litro de pós de BNT e são ultrasonicadas até à dispersão completa dos pós;

c. deposição electroforética de camada espessa da composição da matriz, sendo que os substratos são escolhidos de entre um grupo de metais flexíveis que compreende Pt, Ni, Cu entre outros, e de entre um grupo de óxidos rígidos que compreende Al_2O_3 , entre outros, sendo que a camada espessa do material da matriz é depositada por deposição electroforética, que sob a acção de um campo eléctrico as partículas carregadas suspensas no meio suspensor deslocam-se em direcção ao eléctrodo de carga oposta e depositam-se sobre o substrato formando uma camada continua, sendo que a espessura do filme depende da concentração da suspensão, voltagem aplicada e tempo, sendo que filmes de 10 a 80 microns de espessura podem ser depositados sob 40 V a 600 V em 30 s a 10 min, sendo os filmes depositados secos a 90°C por períodos de tempo até 24 h.

- d. preparação de sol estável da composição da segunda fase, sendo que o sol da fase é preparado usando como precursores de partida $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, >99.9%, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, >99.9%, e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, >99.9%, sendo que ácido acético glacial CH_3COOH , >99.9%, e etilenoglicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, >99.9%, são usados como solventes, e acetilacetona $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, >99.9%, como estabilizador do alcoóxido de Ti, sendo pós de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ com uma razão molar de 5:5 dissolvidos em ácido acético sob agitação constante e a 80 °C, sendo $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ estabilizado com etileno glicol e acetilacetona e esta solução misturada com a solução de $\text{Ba}(\text{Ac})_2/\text{Sr}(\text{Ac})_2$ com uma razão molar de 1:1 sob agitação constante, sendo que após mistura durante 2 horas, a concentração da solução é ajustada para 0.25 mol/l e agitada por mais 1 hora;
- e. infiltração por espalhamento, spin coating, do sol da segunda fase, sendo que depois de secos os filmes são infiltrados por espalhamento com o sol da fase do dieléctrico sintonizável, sendo que após infiltração os filmes são secos e pirolisados a 350 °C por 5 minutos em prato quente, sendo este ciclo repetido até 10 vezes;
- f. sinterização dos filmes compósitos, em atmosfera de ar, entre 1100 e 1300 °C por diferentes períodos de tempo, dependendo do substrato, para densificar o compósito.

Lisboa, 11 de Dezembro de 2009

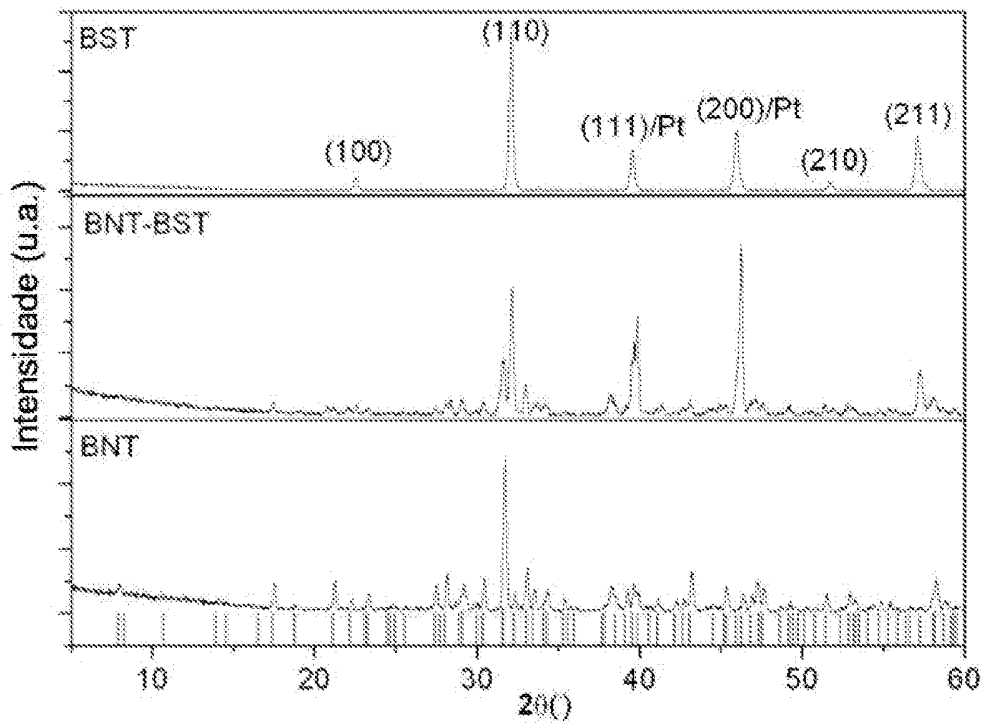


Figura 1

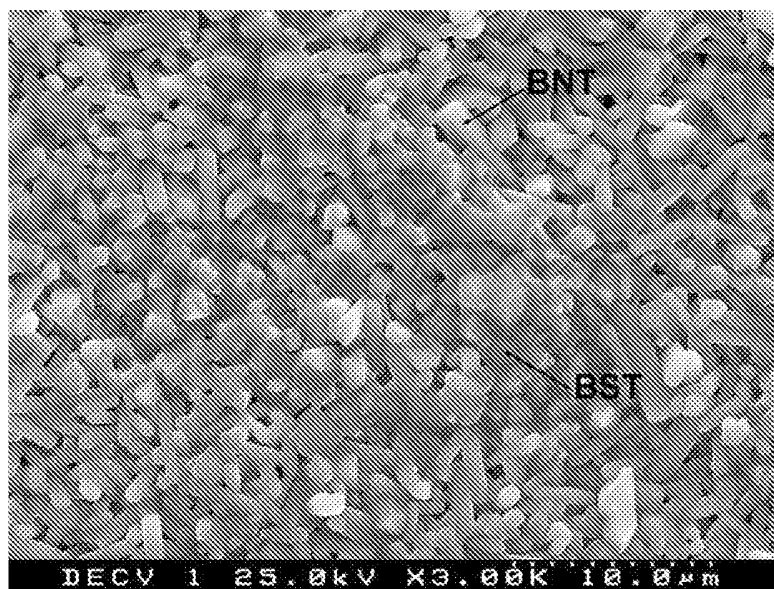


Figura 2a)

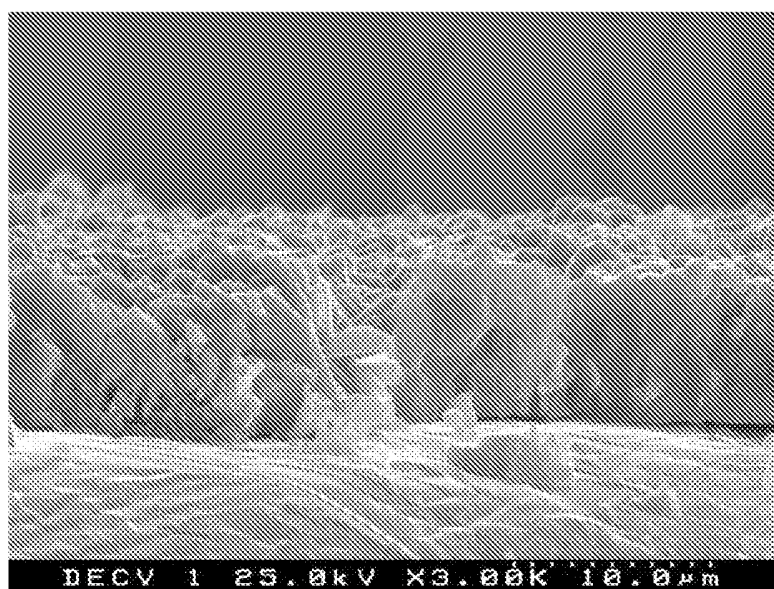


Figura 2b)

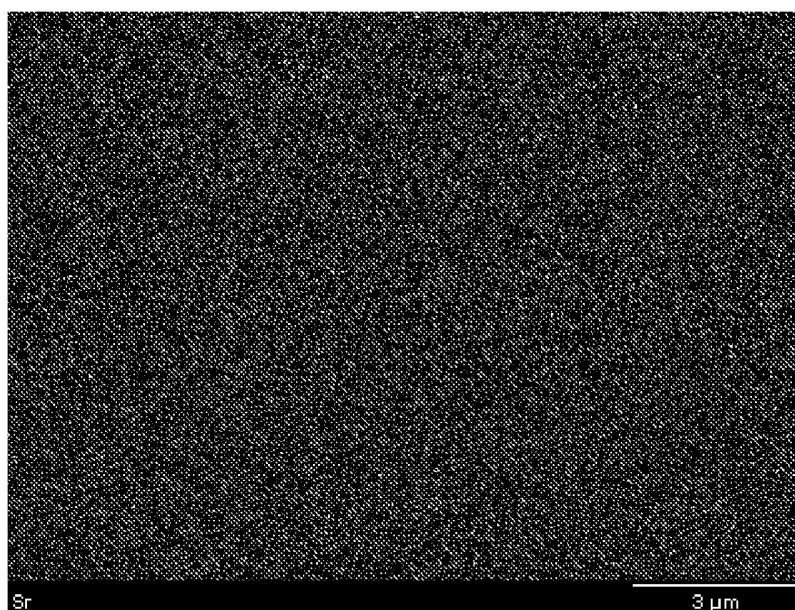


Figura 2c)

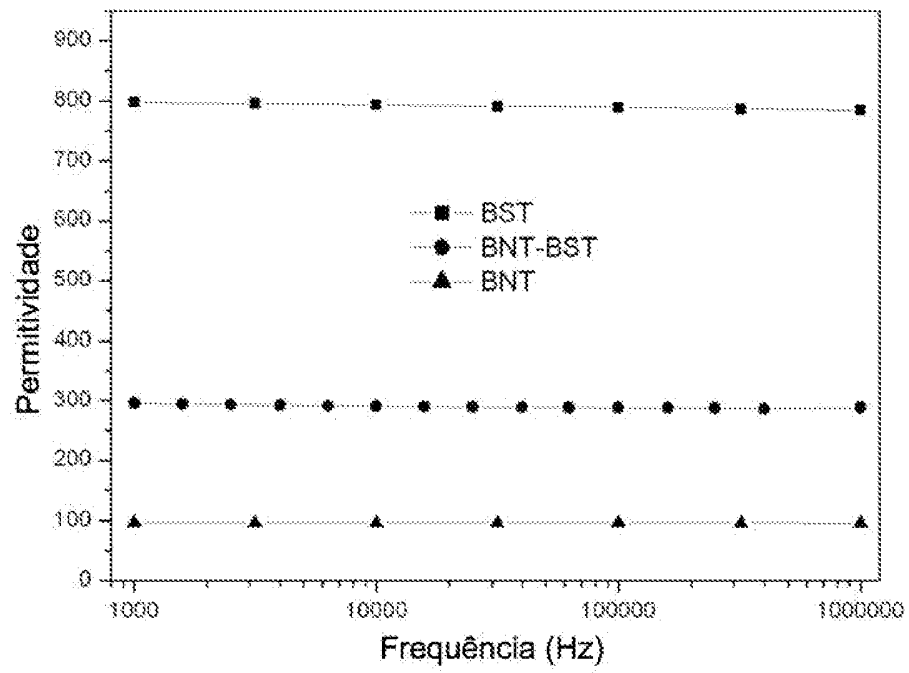


Figura 3a)

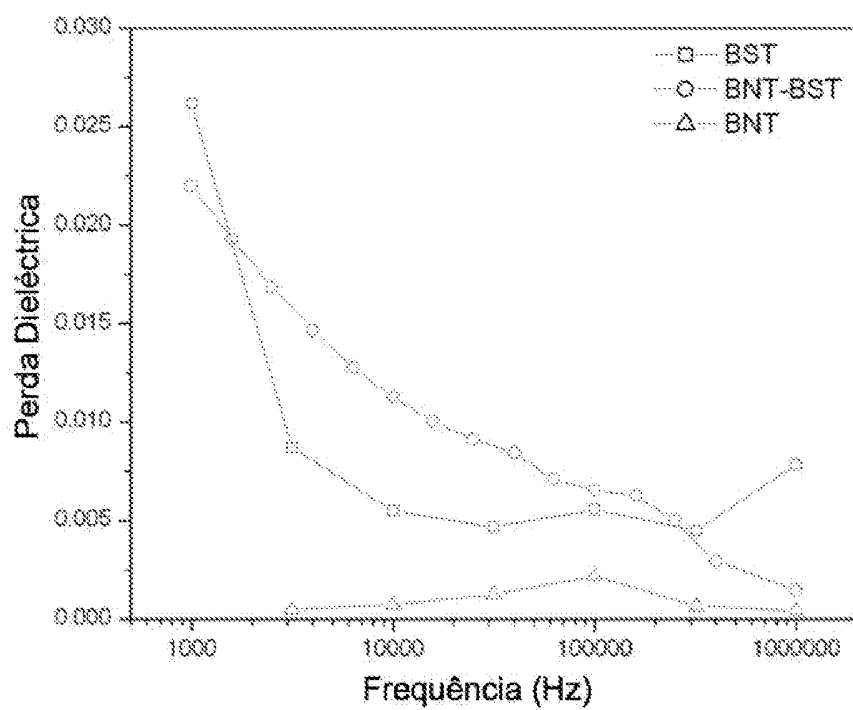


Figura 3b)

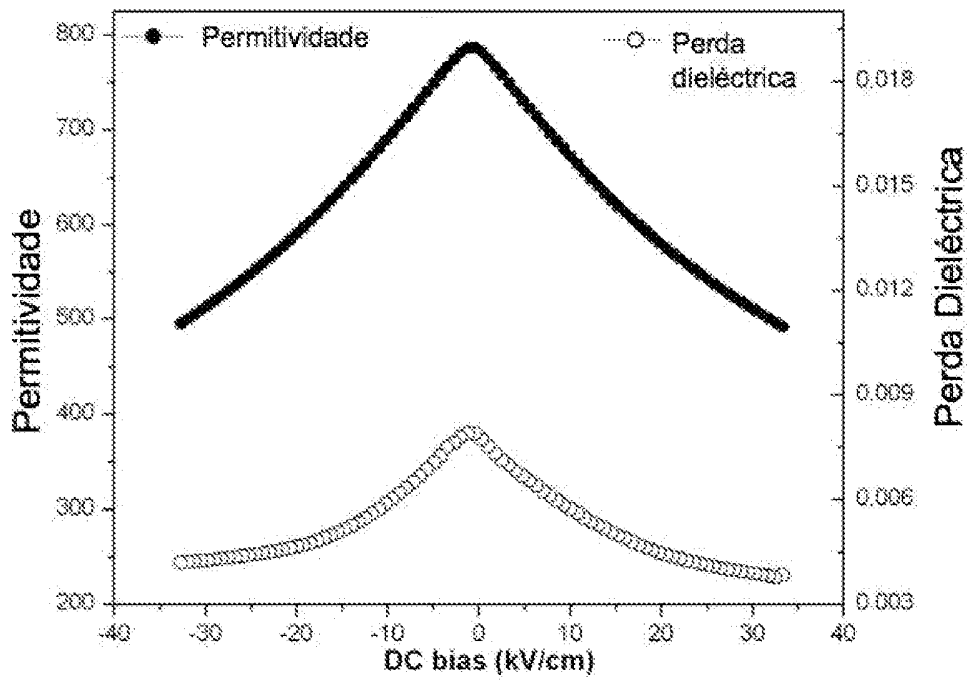


Figura 4a)

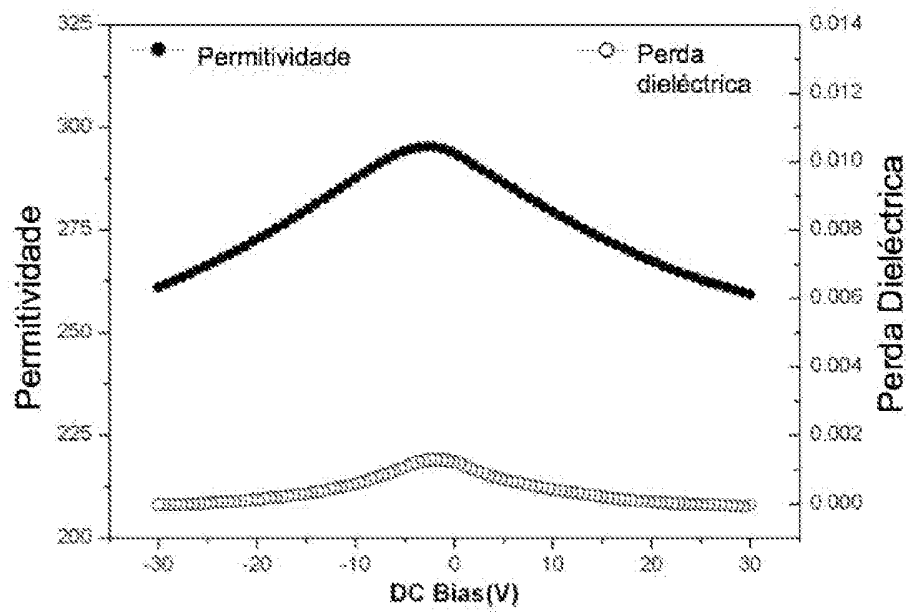


Figura 4b)

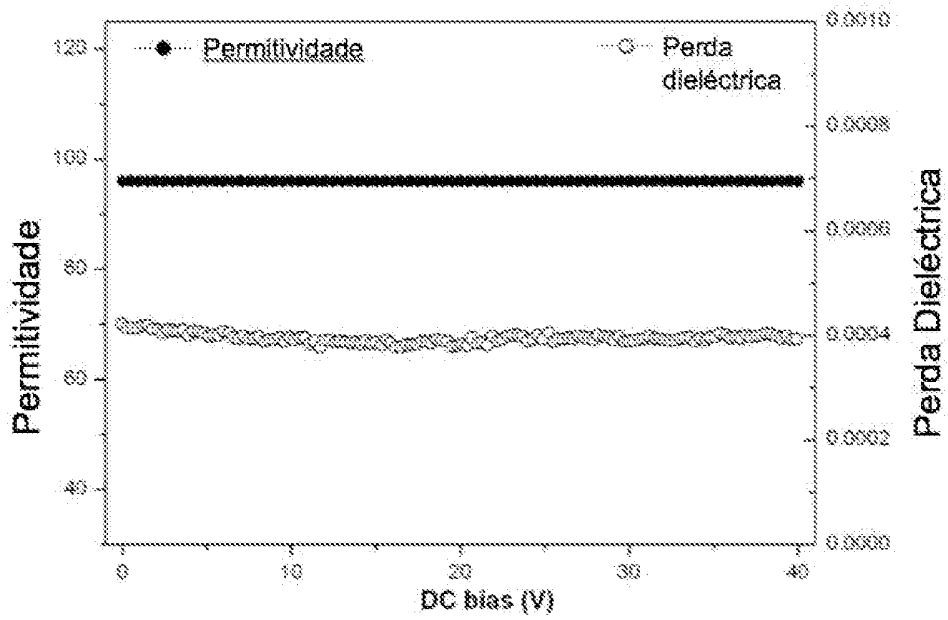


Figura 4c)

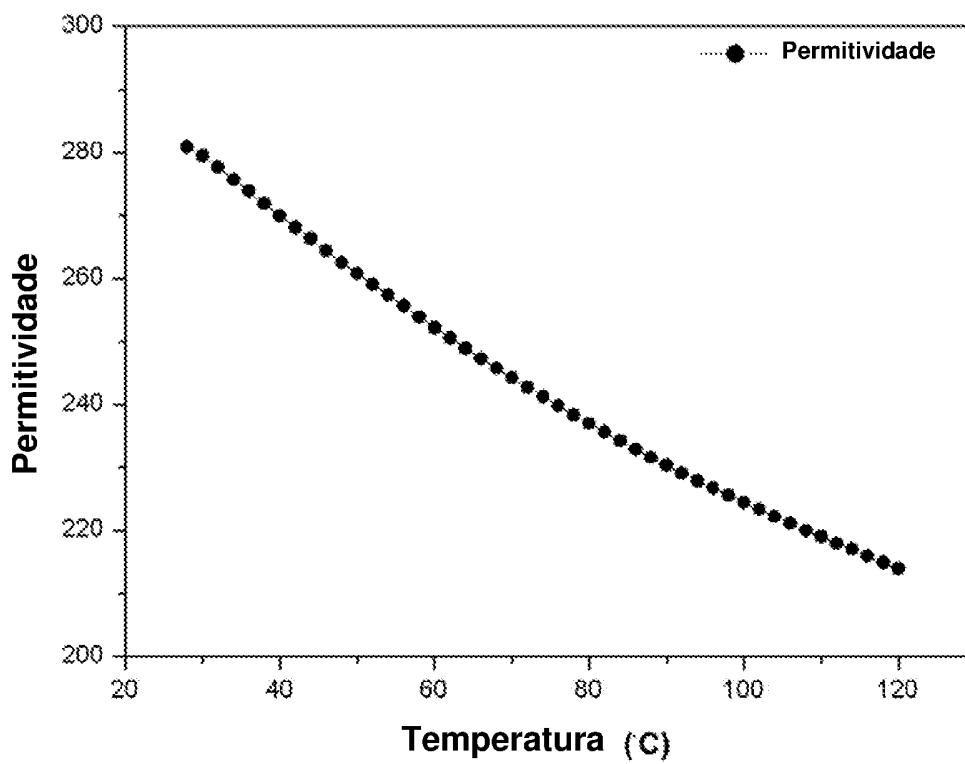


Figura 5