

Керамические материалы для СВЧ-электроники

© Е.А. Ненашева, О.Н. Трубицына, Н.Ф. Картенко*, О.А. Усов*

Научно-исследовательский институт "Гириконд",
194223 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: usov@exd.ioffe.rssi.ru

Исследованы структура и электрические свойства составов $BaLn_2Ti_4O_{12}$ (БЛТ), где $Ln = La, Nd, Sm$, при замещении бария на кальций, стронций или свинец, а лантаноида — на висмут. Показано, что соединение БЛТ характеризуется широкой областью изоморфизма, на границе которой формируются твердые растворы с наиболее высокой диэлектрической проницаемостью вплоть до величин около 170. На основе твердых растворов БЛТ разработан ряд термостабильных керамических материалов с повышенной диэлектрической проницаемостью от 80 до 120, обеспечивающих получение добротности микроволновых диэлектрических резонаторов от 600 для $\epsilon = 120$ и 3000 для $\epsilon = 80$ на частоте $f = 4\text{ GHz}$.

В настоящее время в связи с интенсивным развитием микроволновых средств связи наблюдается значительный прогресс в области исследований и разработок микроволновой керамики, составляющей основу элементов и узлов СВЧ-электроники.

Основными требованиями к керамическим материалам, используемым в приборах СВЧ-диапазона, являются их повышенная диэлектрическая проницаемость ϵ при близком к нулю ее температурном коэффициенте (TK_ϵ) и малые диэлектрические потери в широком диапазоне температур и частот. Увеличение диэлектрической проницаемости керамического материала ведет к уменьшению размеров микроволновых устройств, а следствием снижения диэлектрических потерь является повышение их добротности ($Q \sim 1/\text{tg } \delta$).

Керамические материалы на основе системы оксидов бария, титана и редкоземельных элементов (РЗЭ), описанные в ряде работ [1–3], отличаются уникальным сочетанием высокой диэлектрической проницаемости при близком к нулю TK_ϵ и малых диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот.

Основу таких материалов составляют соединения состава $BaO \cdot Ln_2O_3 \cdot 4TiO_2$ ($BaLn_2Ti_4O_{12}$), $Ln = La, Nd$,

Sm [4], структурная формула которого с учетом [5] представлена в работе [6] как $Ba_{3,5}[Ba_{1,0}Ln_{9,0}][Ti_9O_{27}]_2$. Перовскитоподобная структура БЛТ с ромбическим искажением, описанная в [5], содержит элементы, характерные для кристаллической решетки тетрагональных вольфрамовых бронз, и характеризуется наличием пустот — структурных вакансий в подрешетке бария.

Объяснение сочетания высоких значений ϵ соединений БЛТ при малых и близких к нулю TK_ϵ , предложенное в [7], основано на доминирующем вкладе в ϵ' низкочастотных колебательных мод. При этом обнаруженное расщепление этих мод и возможная температурная компенсация диэлектрических вкладов компонентов подобного расщепления может объяснить повышенную температурную стабильность ϵ материалов на основе БЛТ.

Результаты исследований диэлектрических спектров соединений БЛТ [7,8] показали отсутствие дисперсии ϵ' в широком диапазоне частот вплоть до субмиллиметрового диапазона. Указанные особенности выделяют соединения БЛТ как перспективные для создания на их основе микроволновой керамики.

Таблица 1. Результаты рентгенографических исследований некоторых составов твердых растворов БЛТ на основе $(Pb_xBa_{1-x})(Nd_yBi_{2-y})Ti_4O_{12}$

Состав		Параметры элементарной ячейки			Объем $V_0, \text{Å}^3$	Примесные фазы
x	y	A, Å	B, Å	C, Å		
0.1	1.4	22.346(6)	12.211(2)	3.8634(5)	1061.5	(Ba, Pb)Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ . Полигитанаты бария
0.15	1.6	22.340(6)	12.218(2)	3.8470(5)	1050.0	(Ba, Pb)Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ , Nd ₂ Ti ₂ O ₇ . Полигитанаты бария
0.15	1.4	22.358(6)	12.210(2)	3.8612(5)	1061.3	(Ba, Pb)Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ , Nd ₂ Ti ₂ O ₇ , BaTi ₄ O ₉
0.25	1.8	22.364(6)	12.200(2)	3.8424(5)	1048.4	(Ba, Pb)Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ , Nd ₂ Ti ₂ O ₇ , TiO ₂

1. Технология получения

Новые материалы различного состава на основе оксидов бария, титана и РЗЭ получены как методом твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов, так и методом химического соосаждения из растворов солей с последующей термообработкой осадков [9]. Из синтезированных керамических порошков методом гидравлического прессования были приготовлены образцы в форме дисков с размерами, необходимыми для измерений электрических свойств в диапазонах (10^5 – 10^6) Hz и 4–5 GHz, а также для рентгенографических исследований. Эти диски предварительно спекались до нулевого водопоглощения.

2. Обсуждение результатов

Исследованы структура и электрические свойства образцов БЛТ при замещении бария на кальций, стронций или свинец, а РЗЭ — на висмут. В системе $(A_xBa_{1-x})Ln_2Ti_4O_{12}$, где $A = Ca, Sr$, с увеличением x до $x = 0.1$ для Ca и $x = 0.2$ для Sr образуются однофазные твердые растворы БЛТ. Начиная с $x = 0.2$ для Ca и $x = 0.4$ для Sr, обнаружено появление второй фазы типа $ALn_2Ti_4O_{12}$ со структурой перовскита и удвоенным параметром элементарной ячейки [10]. При этом введение катионов Sr^{2+} или Ca^{2+} вместо Ba^{2+} приводит к уменьшению объема элементарной ячейки твердых растворов БЛТ (рис. 1). При $x > 0.4$ параметры ячейки фазы типа БЛТ практически не меняются, что в данном случае предполагает постоянство ее химического состава. Вместе с тем обнаружена в образцах с $x = 0.4$ для Sr вторая фаза со сверхструктурой типа $SrLa_2Ti_2O_{12}$ имеет параметр решетки $a = 7.772 \text{ \AA}$, несколько превышающий параметр той же фазы $SrLa_2Ti_4O_{12}$ стехиометрического состава $a = 7.769 \text{ \AA}$ при $x = 1.0$. Это связано, вероятно, с частичным внедрением бария в подрешетку стронция. Таким образом, в области концентраций от $x = 0.4$ до $x = 0.8$ в системе $(Sr_xBa_{1-x})La_2Ti_4O_{12}$ обнаружены две фазы, представляющие собой твердые растворы со

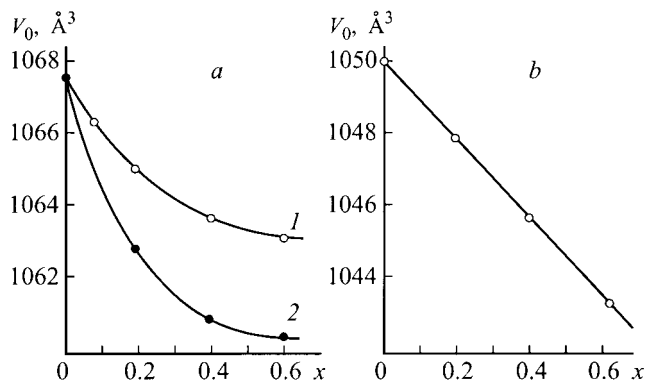


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки V_0 образцов твердых растворов БЛТ от состава в системе $(A_xBa_{1-x})La_2Ti_4O_{12}$, где $A = Sr$ (1) и Ca (2) (a) и $(Sr_xBa_{1-x})Nd_2Ti_4O_{12}$ (b).

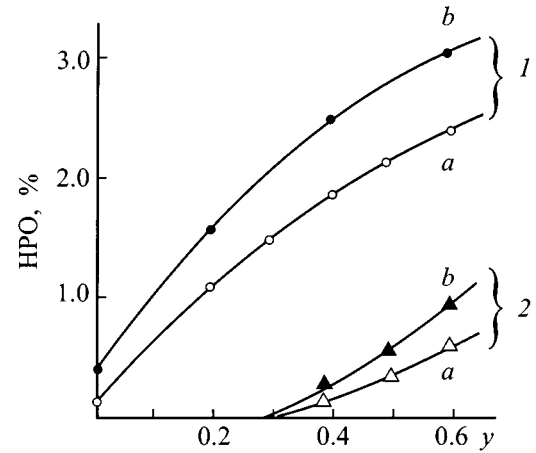


Рис. 2. Содержание нерастворимого остатка в образцах системы $(Pb_xBa_{1-x})(Bi_yNd_{2-y})Ti_4O_{12}$ для $x = 0.10$ (a) и $x = 0.15$ (b), полученных методом твердофазного синтеза (1) и химического соосаждения (2).

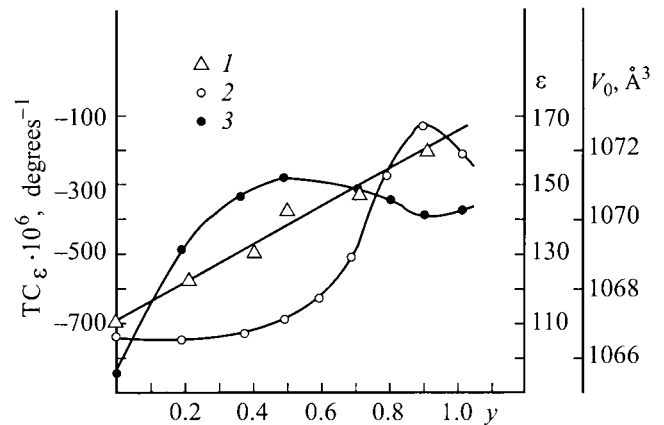


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки (1), диэлектрической проницаемости (2) и ее температурного коэффициента (3) от содержания висмута в твердом растворе БЛТ системы $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})(Bi_yLa_{2-y})Ti_4O_{12}$.

структурой типа БЛТ и $SrLa_2Ti_4O_{12}$. При $0.8 < x \leq 1$ существуют только твердые растворы со структурой $SrLa_2Ti_4O_{12}$. При замещении лантана неодимом область изоморфизма $Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ расширяется до $x = 0.6$.

В материалах на основе системы $(Sr_xBa_{1-x})Sm_2Ti_4O_{12}$, начиная с $x = 0.2$, уже присутствует фаза со структурой пироклора, а при $x = 0.6$ появляется третья фаза $SrSm_2Ti_4O_{12}$ ($a = 7.722 \text{ \AA}$) со структурой перовскита. Аналогичные результаты получены при замещении катионов бария на свинец, а РЗЭ — на висмут в составе БЛТ. Результаты рентгенографических исследований некоторых составов системы $(Pb, Ba)(Nd, Bi)_2Ti_4O_{12}$ приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, объем элементарной ячейки твердого раствора БЛТ увеличивается при введении ионов Bi^{3+} и уменьшается с повышением концентрации свинца. При одновременном введении

Таблица 2. Основные электрические характеристики термостабильных материалов на основе твердых растворов БЛТ в диапазоне СВЧ

Марка материала	ε	$Q (f = 4 \text{ GHz})$	$Q \cdot f, \text{ GHz}$
B80	80	3000	12000
B90	90	1900	7500
B92	92	1600	6400
B100	100	1300	5200
B120	120	600	2400

этих элементов в широкой области составов образуются изоморфные твердые растворы с близкими параметрами элементарной ячейки.

Применение метода химического соосаждения твердых растворов БЛТ из растворов солей с последующей термообработкой осадков, описанного в [9], позволяет повысить полноту прохождения реакции формирования твердых растворов и понизить температуру синтеза приблизительно на сто градусов по сравнению с твердофазным синтезом.

На рис. 2 приведены данные по содержанию примесных фаз нерастворимых остатков (НРО) в составах системы $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{Nd}, \text{Bi})_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, получаемых методом твердофазного синтеза (1) и химического соосаждения (2) в зависимости от состава. Количество НРО определяется с точностью $\pm 0.02 \text{ mass.}\%$.

Электрические параметры твердых растворов БЛТ в зависимости от состава изменяются в широких пределах. Наибольшие ε до 170 достигаются в системе, где лантан частично замещен на висмут на границе в области изоморфизма (рис. 3). При этом параметр TK_ε может меняться в пределах от $(-800 \text{ до } +100) \cdot 10^{-6} \text{ degrees}^{-1}$. Для термостабильной керамики с $\text{TK}_\varepsilon = (0 \pm 30) \cdot 10^{-6} \text{ degrees}^{-1}$ величина ε твердых растворов замещения лежит в пределах от 70 до 120 в зависимости от состава твердого раствора.

Основные параметры ряда термостабильных материалов, полученных на основе твердого раствора БЛТ, для применения в СВЧ-электронике приведены в табл. 2.

Итак, из анализа структуры и электрических свойств материалов различного состава в области изоморфизма в системах $(\text{A}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Ln}_{2-y}\text{Bi}_y)\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$, следует, что изовалентные твердые растворы на границе области изоморфизма обладают повышенной диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями в широком диапазоне частот.

На основе изовалентных твердых растворов разработан ряд высокодобротных термостабильных материалов для применения в технике СВЧ.

Новые материалы позволяют изменять основные электрические параметры микроволновых элементов в широких пределах и направленно выбирать для каждой конкретной задачи оптимальный состав керамики.

Список литературы

- [1] D. Kolar, S. Gaberscek, Z. Stadler, D. Suvorov. *Ferroelectrics* **27**, 269 (1980).
- [2] Б.А. Ротенберг, Л.П. Мудролюбова, Е.А. Ненашева. *Электр. техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты* **2(67)**, 3 (1987).
- [3] Ye.A. Nenasheva. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **269**, 607 (1992).
- [4] Л.П. Мудролюбова, Б.А. Ротенберг, Н.Ф. Картенко, А.Н. Борщ, В.Г. Прохвятилов, Ю.П. Костиков, М.П. Иванова. *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы* **17**, 4, 683 (1981).
- [5] Р.Г. Матвеева, М.Б. Варфоломеев, Л.С. Ильющенко. *ЖНХ* **29**, 1, 31 (1984).
- [6] Ye.A. Nenasheva, N.F. Kartenko, I.B. Kamushkina, V.P. Pyshkov. *Proc. Inter. Conf. Elect. Ceramics. Prod. and Prop., Riga* (1990). P. 79.
- [7] В.И. Бутко, А.Г. Белоус, Е.А. Ненашева, Ю.М. Поплавко, Е.Ф. Ушаткин. *ФТТ* **26**, 10, 2951 (1984).
- [8] Ye.A. Nenasheva, L.P. Mudrolubova, N.F. Kartenko, G.V. Kozlov, V.P. Gorshunov. *Proc. Inter. Conf. Elect. Ceramics. Prod. And Prop., Part II, Riga* (1990). P. 82.
- [9] Т.Ф. Лимарь, А.Н. Борщ, И.Г. Слатинская, Л.П. Мудролюбова, Е.А. Ненашева. *Обз. инф. сер., "Общепромышленные вопросы"*. **10**, 276 НИИТЭХИМ, М. (1988).
- [10] Е.А. Ненашева, Б.А. Ротенберг, Н.Ф. Картенко. *Тез. докл. Всесоюз. научн. конф. "Физика диэлектриков"*. Баку (1982). С. 42.