

А.Г. БЕЛОУС

ВЫСОКОДОБРОТНЫЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ



A.G. BELOUS

HIGH-Q MICROWAVE DIELECTRICS

*"SCIENTIFIC BOOK"
PROJECT*

KYIV
NAUKOVA DUMKA
2016

А.Г. БЕЛОУС

ВЫСОКОДОБРОТНЫЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

*ПРОЕКТ
“НАУКОВА КНИГА”*

КИЕВ
НАУКОВА ДУМКА
2016

Развитие мобильной и спутниковой связи требует разработки новых СВЧ-диэлектриков. На их основе создаются диэлектрические резонаторы, диэлектрические подложки, которые являются элементной базой при разработке устройств беспроводной связи. В монографии систематизированы результаты исследований важных классов СВЧ-диэлектриков, изложены методы синтеза и изучения электрофизических свойств, приведены различные классы высокочастотных СВЧ-диэлектриков на основе сложных оксидных систем различной кристаллической структуры, в частности, калиево-вольфрамовой бронзы, перовскита, колумбита. Рассмотрены композиционные СВЧ-диэлектрики. Приведена краткая информация о природе электрофизических свойств СВЧ-диэлектриков и возможных областях их применения.

Для научных сотрудников, инженеров, аспирантов, студентов, занимающихся синтезом и исследованием свойств СВЧ-диэлектриков.

Розвиток мобільного і супутникового зв'язку потребує розробки нових НВЧ-діелектриків. На їх основі створюються діелектричні резонатори, діелектричні підкладки, які є елементною базою при розробці пристроїв бездротового зв'язку. В монографії систематизовано результати досліджень важливих класів НВЧ-діелектриків, викладено методи синтезу і вивчення електрофізичних властивостей, наведено різні класи високодобротних НВЧ-діелектриків на основі складних оксидних систем різної кристалічної структури, зокрема, калієво-вольфрамової бронзи, перовскіту, колумбіту. Розглянуто композиційні НВЧ-діелектрики. Наведено коротку інформацію про природу електрофізичних властивостей НВЧ-діелектриків і можливих сферах їх застосування.

Для наукових співробітників, інженерів, аспірантів, студентів, які займаються синтезом і дослідженням властивостей НВЧ-діелектриків.

Рецензенты:

академик НАН Украины *С.В. Волков*,
член-корреспондент НАН Украины *А.В. Рагуля*

*Рекомендовано к печати ученым советом Института общей
и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины (протокол № 9 от 01.09.2014 г.)*

***Видання здійснено за державним контрактом
на випуск наукової друкованої продукції***

Научно-издательский отдел медико-биологической,
химической и геологической литературы

Редактор *Н.А. Серебрякова*

© А.Г. Белоус, 2016

© НВП «Видавництво “Наукова думка”
НАН України», дизайн, 2016

А.Г. БЕЛОУС

**ВЫСОКОДОБРОТНЫЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ
ДИЭЛЕКТРИКИ**

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокочастотные (СВЧ) диэлектрики играют важную роль в современном обществе, где широко используется наземная и спутниковая связь, которая работает в микроволновой области. Революционные преобразования, которые наблюдаются при создании мобильной и спутниковой связи требуют разработки новых СВЧ диэлектриков. Их использование должно обеспечить высокий уровень технических параметров систем связи и их микроминиатюризацию. На основе СВЧ диэлектриков разрабатываются диэлектрические резонаторы, диэлектрические подложки, которые являются элементной базой при разработке устройств беспроводной связи. В начале развития микроволновых систем связи использовались объемные металлические резонаторы, которые отличались большими размерами и не могли быть интегрированы с СВЧ интегральными схемами. С другой стороны, разрабатываемые полосковые резонаторы имеют низкий коэффициент добротности и плохую температурную стабильность параметров. В противоположность этому, диэлектрические резонаторы (коаксиальные, открытые), как правило, представляющие собой диэлектрическую шайбу имеют высокую добротность и термостабильность свойств, легко интегрируются с СВЧ интегральными схемами.

История СВЧ диэлектриков уходит корнями в конец 19 века. В 1897 г. Релей описал диэлектрический волновод. Позже, в 1909 г. Дебай описал диэлектрическую сферу. Термин «диэлектрический резонатор» появился в 1939 г., когда Richtmeyer из Стенфордского университета показал, что диэлектрик с определенной формой может работать как диэлектрический резонатор [1]. После, в 1953 г. Schlicke [2] сообщил о материалах с очень высоким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 1000$) и возможности их использования в качестве конденсаторов на относительно низких частотах. В начале 1960-х Окава и Barash из Колумбийского университета получили диэлектрический резонатор на основе монокристаллического рутила и

измеряли его добротность и величину диэлектрической проницаемости при комнатной температуре [3]. Позже, ряд авторов разрабатывали методы исследования диэлектрических материалов в СВЧ диапазоне [4]. Значительный вклад в развитие методов исследования СВЧ диэлектриков внесли советские ученые [5—7].

СВЧ диэлектрики одновременно должны иметь в СВЧ диапазоне высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon \geq 15$), низкие диэлектрические потери ($\text{tg} \delta \leq 10^{-3} \text{—} 10^{-4}$) и высокую термостабильность электрофизических свойств. Обычно для определения температурной стабильности электрофизических свойств используют температурный коэффициент резонансной частоты τ_f или температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $\text{TK}\epsilon$, величина которых должна быть $\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. τ_f и $\text{TK}\epsilon$ связаны соотношением $\tau_f = -(\text{TK}\epsilon + \text{TK}l)$, где $\text{TK}l$ — температурный коэффициент линейного расширения. Такие материалы могут быть использованы при разработке резонансных элементов радиопередатчиков, твердотельных генераторов, подложек гибридных схем СВЧ. Они позволяют существенно уменьшить размеры систем связи, и улучшают их параметры. Кроме того, применение таких материалов позволяет уменьшить производственные и эксплуатационные расходы современных систем связи.

Выбор величины диэлектрической проницаемости СВЧ материалов в значительной степени определяется частотным диапазоном работы систем связи, типом возбуждающей волны и требованиями оптимальных размеров диэлектрического элемента. Величина ϵ определяет размеры радиокомпонентов. Влияние микроминиатюризации основана на том, что длина электромагнитной волны в диэлектрике уменьшается обратно пропорционально $\sqrt{\epsilon}$. Поэтому в дециметровом диапазоне волн, как правило, требуются высокодобротные термостабильные материалы с высоким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 80 \text{—} 600$), в то время как в сантиметровом и миллиметровом диапазонах волн необходимы термостабильные материалы с

$\varepsilon \sim 15—30$, но которые отличались бы экстремально высокой электрической добротностью ($Q \cdot f \geq 80000$, где $Q = \frac{1}{\operatorname{tg} \delta}$; f — частота в ГГц).

Диэлектрические резонаторы могут быть включены в микроволновые сети путем его возбуждения микрополосковой линией. Следует отметить, что диэлектрический резонатор может также излучать энергию в СВЧ диапазоне. В этом случае он работает как антенна.

Следует отметить, что низкие диэлектрические потери в диапазоне частот СВЧ ($10^9—10^{11}$ ГГц), характерны только для оптического и инфракрасного механизмов поляризации. Другие механизмы поляризации, как правило, приводят к значительным диэлектрическим потерям [8].

В случае оптической поляризации диэлектрики характеризуется небольшим положительным температурным коэффициентом резонансной частоты ($\tau_f \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Однако, диэлектрический вклад оптической поляризации обычно незначительный. Поэтому высокие значения диэлектрической проницаемости одновременно с высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров и низкими диэлектрическими потерями могут наблюдаться только в диэлектриках, где основной вклад в поляризацию вносит инфракрасный механизм поляризации [9]. Этот механизм поляризации связан со смещением катионной и анионной подрешеток в электрическом поле, что возможно только в ионных кристаллах. Вклад инфракрасного механизма поляризации в величину диэлектрической проницаемости может находиться в пределах $\Delta \varepsilon_{\text{ИК}} = 1—10^4$ в СВЧ диапазоне. Температурная нестабильность ε , как правило, увеличивается с увеличением величины ε . Большая величина инфракрасной поляризации обычно обусловлена наличием в кристалле мягкой моды, частота которой, в зависимости от температуры, изменяется по критическому закону $\omega_T = A\sqrt{T-Q}$, что приводит в соответствии с соотношением Лиддейна—Сакса—Теллера (ЛСТ)

$$\frac{\varepsilon_{\text{СВЧ}}}{\varepsilon_{\text{отт}}} = \prod_i \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}$$

к закону Кюри—Вейсса для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{CBЧ} = \varepsilon_L + \frac{C}{T-Q},$$

где ω_L и ω_T — частоты продольных и поперечных оптических фононов в центре зоны Бриллюэна (один из поперечных фононов мягкий); C — постоянная; Q — температура Кюри—Вейсса; ε_L — диэлектрический вклад, слабо зависящий от температуры.

Частоту поперечных и продольных оптических фононов можно рассчитать:

$$\omega_T^2 = \frac{c}{m} - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 m} \cdot \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \quad \text{и} \quad \omega_L^2 = \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\varepsilon_0 m} \cdot \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3},$$

где c — параметр упругой связи фононов; m — приведенная масса; q , n — заряд и концентрация ионов; ε_0 — электрическая постоянная.

От температуры зависят параметры c , n ; ε_{omt} , которые с ростом температуры уменьшаются вследствие термического расширения (решеточный ангармонизм). Из системы (3) видно, что ω_L незначительно зависит от температуры, так как определяется суммой двух членов, в то время как изменение $\omega_T(T)$ может быть существенным, поскольку ω_T зависит от разности двух составляющих. Температурное изменение этой разности зависит от того, какой эффект преобладает: изменение $\frac{c}{m}$ (уменьшаемого) или изменение вычитаемого, зависящего от n ; $\varepsilon_{опт}$. В зависимости от ω_T изменяется с температурой и диэлектрический вклад $\Delta\varepsilon_{ик}$:

$$\Delta\varepsilon_{ик} = \varepsilon_{CBЧ} - \varepsilon_{omt} = \frac{nq^2}{m\omega_T^2\varepsilon_0} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{omt} + 2}{3} \right).$$

Приведенный анализ показывает принципиальную возможность влияния химического состава и кристаллической структуры на вклад различных механизмов поляризации и, как следствие, на величину диэлектрической проницаемости и потерь, а также на их температурные изменения в СВЧ диапазоне.

Первый микроволновой фильтр на основе керамического TiO_2 был разработан Cohen (Козом) в 1968 г. [10, 11]. Однако он не представлял практического интереса из-за низкой температурной стабильности свойств.

Реальный прорыв в разработке керамических диэлектрических резонаторов произошел в 1970-х, когда Masse (Массе) разработал первый термостабильный керамический материал на основе BaTi_4O_9 [12]. Позже, Bell Laboratories разработала новый термостабильный СВЧ-диэлектрик на основе $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ [13]. Следующий прорыв в разработке СВЧ диэлектриков был сделан фирмой Murata (Япония), которая разработала керамику на основе $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ [14]. Особенностью этих материалов было то, изменяя в системе соотношение циркония и олова, можно было влиять на величину температурного коэффициента проницаемости, что важно при решении практических задач.

СВЧ диэлектрики в основном разрабатываются на основе сложных оксидов. Установление взаимосвязи химического состава, кристаллической структуры и свойств имеет фундаментальное значение для будущего развития СВЧ диэлектриков. Следует отметить, что важное влияние на свойства СВЧ диэлектриков имеет качество исходных реагентов, условия синтеза (метод синтеза, температура синтеза и спекания и т. д.), микроструктура (пористость, размер зерен керамики и т. д.), влияние различных добавок.

Книг посвященных СВЧ диэлектрикам в настоящее время немного. Авторы Kajfezz и Guillou [15], а также Luk и Leung [16] в основном описывали взаимодействие электромагнитного поля с диэлектрическими материалами и только незначительное внимание уделено диэлектрическим резонаторам. В 2008 г. была опубликована книга М. Т. Sebastian «Dielectric Materials for Wireles Communication» [17], которая посвящена описанию структуры и свойствам различных типов СВЧ диэлектриков с повышенным значением диэлектрической проницаемости. В то же время на территории СНГ практически нет книг, посвященных описанию взаимосвязи состав—структура и свойства СВЧ диэлектриков. Данная книга является первой русскоязычной попыткой систематизировать результаты исследования некоторых важных классов СВЧ диэлектриков. В книге рассматриваются методы синтеза и методы исследования электрофизических свойств СВЧ диэлектриков, приведены различные классы высокодобротных сверхвысокочастотных (СВЧ)

диэлектриков на основе сложных оксидных систем, а именно: $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--SnO}_2$, BaO--nTiO_2 ($n = 4; 4,5; 5$), материалы со структурой калиево-вольфрамовой бронзы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} — \text{La, Nd, Sm, Gd}$), материалы со структурой перовскита $(\text{La,Nd,Ca,Sr})(\text{Ti,Al})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}' — \text{Mg, Zn, Co}$; $\text{B}'' — \text{Ta, Nb}$), ниобийсодержащие материалы со структурой колумбита $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{M}^{2+} — \text{Mg, Zn, Co}$), композиционные материалы. Также приведена краткая информация о природе электрофизических свойств СВЧ диэлектриков и возможные области их применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Richtmeyer R. D. Dielectric resonators. / R. D. Richtmeyer // J. Appl. Phys. – 1939. – V. 10, N 15. – P. 391–398.
2. Schlicke H. M. Quasidegenerate modes in high "r dielectric cavities / H. M. Schlicke // J. Appl. Phys. – 1953. – V. 24, N 2. – P. 187–191.
3. Okaya A. The dielectric microwave resonator / A. Okaya, L. F. Barash // Proc. IRE. – 1962. – V. 50, N 10. – P. 2081–2092.
4. Тишер Ф. Техника измерения на сверхвысоких частотах / Ф. Тишер. – М. : ГИ ФМЛ, 1963. – 367 с.
5. Поплавко Ю. М. К вопросу о точном измерении диэлектрических параметров сегнетоэлектриков на сверхвысоких частотах / Ю. М. Поплавко // ЖЭТФ. – 1962. – V. 43, N .43 – P. 800–803 .
6. Петров В. М. Об измерении $\text{tg} \delta$ диэлектриков методами полукоаксиального резонатора и коаксиальной измерительной линии / В. М. Петров // ПТЭ. – 1960. – № 4 . – С. 118–122 .
7. Демьянов В. В. Измерение неоднородных магнитных полей и их градиентов методом ядерной нутации / В. В. Демьянов, В. М. Петров, С. П. Соловьев // ПТЭ. – 1968. – № 1 . – С. 225–226 .
8. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко. – К. : Вища школа, 1980. – 397 с .

9. Поплавко Ю. М. Физические основы термостабильности СВЧ диэлектриков / Ю. М. Поплавко, А. Г. Белоус // Диэлектрики и полупроводники. – 1985. – №25 . – С. 3–15.
10. Cohen S. B. Microwave filters containing high Q dielectric resonators / S. B. Cohen// IEEE MTT-Symp. G-MTT Symposium Digest. – 1965. – V. 65, N 1. – P. 49–53.
11. Cohen S. B. Microwave band pass filters containing high Q dielectric resonators / S. B. Cohen// IEEE *Trans. MTT*. – 1968. – V. 16. – P. 218–227.
12. Masse D. J. A new low loss high K temperature compensated dielectric for microwave applications / D. J. Masse, R. A. Purcel, D. W. Ready [et al.] // *Proc. IEEE*. – 1971. – V. 59, N 11. – P. 1628–1629.
13. Plourde J. K. Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave resonator / J. K. Plourde, D. F. Limn, H. M. O'Bryan [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1975. – V. 58, N 9-10. – P. 418–420.
14. Wakino K. Microwave band pass filters containing dielectric resonator with improved temperature stability and spurious response / K. Wakino, T. Nishikawa, H. Tamura [et al.] // IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Dig., 12-14 May. – 1975. – P. 63–65.
15. Kajfez D. Dielectric Resonators, 2nd Edition. / D. Kajfez, P. Guillon. – Atlanta, US : Noble Publishing Corporation, 1998. – 561 p.
16. Luk K. M. Dielectric Resonator Antennas / K. M. Luk, K. W. Leung. – Baldock, Hertfordshire, UK : Research Studies Press Ltd, 2002. – 388 p.
17. Sebastian M. T. Dielectric Materials for Wirelles Communication / M. T. Sebastian. – Amsterdam, The Netherlands : Elsevier Science, 2008. – 688 p.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИКОВ В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

При изучении электрофизических свойств диэлектриков в СВЧ диапазоне необходимо исследования проводить в широком температурном и частотном диапазоне. Эти данные позволяют выяснить, какие механизмы поляризации дают основной вклад в величины ϵ , $\text{tg}\delta$ и $\text{TK}\epsilon$. Эти данные также необходимы для оценки перспективности использования синтезированных материалов в СВЧ устройствах. Наконец, такие исследования позволяют выяснить пути улучшения электрофизических свойств диэлектриков.

Изменения величины ϵ и электрической добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) с высокой точностью позволяют сделать резонансные методы, например, с использованием объемных резонаторов. Эти данные очень важны для технических применений. Однако резонансные методы позволяют проводить исследования в узком частотном и температурном диапазонах. Поэтому они не позволяют судить о природе и возможных путях улучшения электрофизических свойств разрабатываемых диэлектриков.

Для исследования электрофизических свойств материалов в широком частотном диапазоне часто используют волноводные и коаксиальные линии передач. При этом методики измерения основаны на пропускании электромагнитной волны через исследуемый образец или ее отражения от образца. Эти методы имеют меньшую точность измерения электрофизических свойств по сравнению с резонансными методами, и они обычно используются для средних и относительно высоких диэлектрических потерь. Однако они позволяют получить информацию о свойствах материалов в относительно широком диапазоне частот. Следует также отметить, что часто для понимания природы электрофизических свойств СВЧ диэлектриков необходимы результаты исследования в широком температурном интервале. Особый интерес представляют исследования в области низких и высоких температур.

Измерительные ячейки, которые изготовлены на основе различных металлов (медь, латунь) не позволяют проводить исследования выше 300 °С. Однако, часто различные аномалии на температурах зависимостях электрофизических свойств, которые связаны с особенностями кристаллической структуры, фазовыми переходами, могут проявляться при высоких температурах. Более того, диэлектрические потери при исследовании свойств диэлектриков в широком температурном интервале, могут достигать относительно высоких значений, что делает использование резонансных методов принципиально невозможным. Поэтому, разработка методов измерения свойств СВЧ диэлектриков, которые позволяют проводить исследования в широком температурном интервале, представляет значительный научный и практический интерес.

Для проведения исследований свойств диэлектриков в широком температурном интервале в СВЧ диапазоне часто используют волноводные или коаксиальные методы [1—5]. Преимуществом волноводных методов является то, что их можно использовать в более широком частотном диапазоне по сравнению с коаксиальными методами. Коаксиальные методы часто применяются в частотном диапазоне, не превышающем 3 ГГц. Однако используя волноводные методы сложно реализовать температурные измерения при высоких температурах (выше 300—500 °С), поскольку измерительные ячейки на основе металлических волноводов не рассчитаны для работы при высоких температурах. В случае применения коаксиальных методов в настоящее время используют специальные керамические измерительные ячейки, которые обеспечивают исследования до высоких температур (до 1000 °С).

В данном разделе кратко рассмотрены некоторые методы исследования диэлектрических материалов с применением волноводных методов. Более подробно рассмотрены коаксиальный метод, а также конструкции измерительных ячеек для коаксиального метода, которые обеспечивают температурные измерения в широком температурном диапазоне. Наконец,

рассмотрены основные параметры высокочастотных СВЧ диэлектриков и резонансные методы исследования, которые позволяют получение с высокой точностью информации о параметрах диэлектриков и диэлектрических резонаторов.

1.1. Измерения в короткозамкнутом волноводе

Одним из методов измерения диэлектрических характеристик материала является метод, основанный на определении коэффициента отражения на входе короткозамкнутого отрезка волновода, наполненного исследуемым диэлектриком. Определение нормированного входного сопротивления $Z_{вх}$ участка линии с диэлектриком (рис. 1.1) производится по формуле [6]:

$$Z_{вх} = Z_0 \tanh \gamma d = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \tanh \gamma d \quad (1.1)$$

где γ — постоянная распространения; d — длина образца; Γ — комплексный коэффициент отражения; Z — нормированное волновое сопротивление участка линии с диэлектриком.

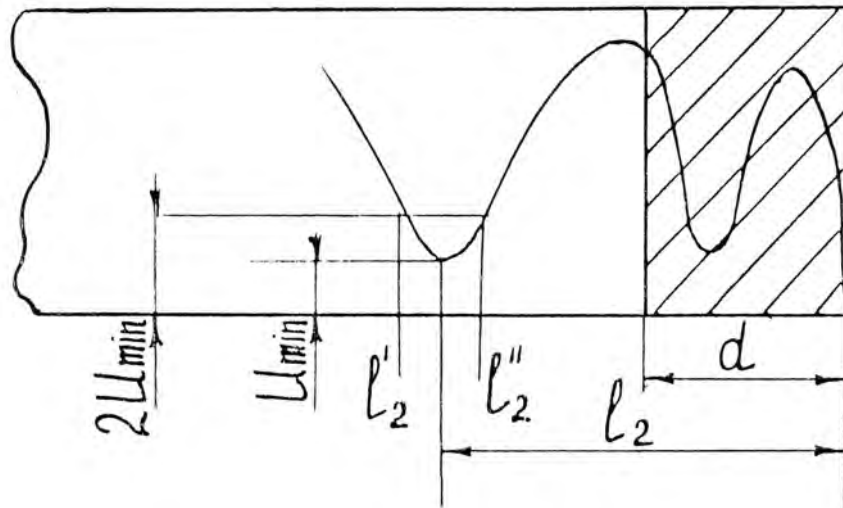


Рис. 1.1. Картина стоячих волн в линии с диэлектриком.

В случае применения прямоугольных волноводов ϵ и $\tan \delta$ определяются по формуле [6]:

$$\epsilon^* = \lambda_0^2 \left[\frac{1}{\lambda_k^2} - \left(\frac{\gamma d}{2\pi d} \right)^2 \right] \quad (1.2)$$

где λ_k – критическая длина волны для линии передач ($\lambda_k = 2a$ для волны типа H_{01}).

Таким образом, задача сводится к определению входного сопротивления $Z_{вх}$ путем измерения величины и фазы коэффициента отражения короткозамкнутого волновода с диэлектриком. Такой метод дает возможность определять диэлектрическую проницаемость с минимальной погрешностью, но этот метод не применим в случае больших ϵ . Это обусловлено тем, что в случае большой диэлектрической проницаемости на точность измерений оказывают влияние воздушные зазоры между образцом и стенками волновода, а также между образцом и короткозамыкающим электродом. Это устраняют путем металлизации граней образца, что дает возможность измерять диэлектрики с ϵ до 200. Если диэлектрическая проницаемость выше 200, особенно в случае больших потерь в образце, возникают дополнительные погрешности, обусловленные возрастанием коэффициента отражения от передней грани диэлектрика. В этих случаях применяются диэлектрические трансформаторы [7] (рис. 1.2), которые трансформируют входное сопротивление образца в более высокое.

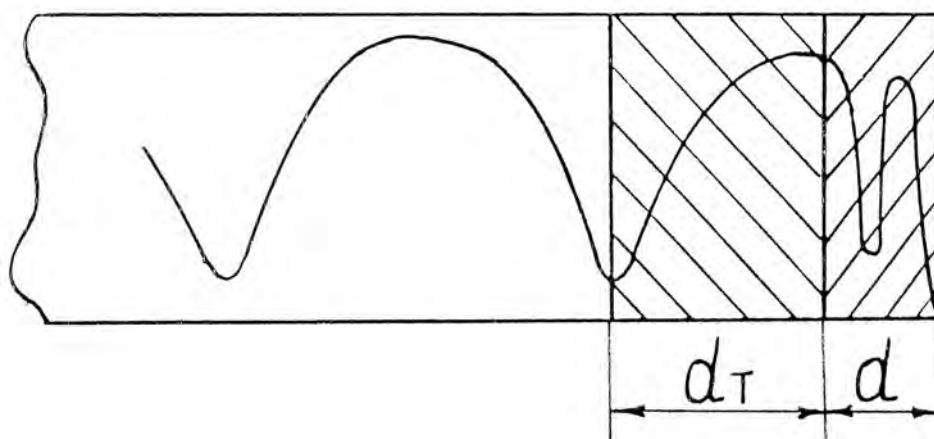


Рис. 1.2. Сечение волноводного тракта с диэлектриком (d) и с диэлектрическим трансформатором ($d\tau$).

Этим методом возможно измерять диэлектрическую проницаемость веществ с повышенными потерями и значениями ϵ до $2000 \div 3000$. Но этот метод имеет ряд недостатков:

1. Он практически непригоден для исследования температурных зависимостей ϵ и $\operatorname{tg}\delta$, прежде всего потому, что параметры трансформаторов сильно зависят от температуры.

2. Метод является трудоемким и для обеспечения достаточной точности измерений требуется тщательное изготовление образцов и трансформаторов.

3. Для измерения требуются большие образцы.

4. Необходимо измерять фазу и коэффициент отражения короткозамкнутого волновода с диэлектриком, что уменьшает точность измерения.

1.2. Метод «полубесконечного» слоя

Измерение диэлектрических характеристик в короткозамкнутом волноводе получило широкое распространение в виде метода «полубесконечного» слоя [8] и волноводно-резонансного метода [2].

Наиболее простым является метод «полубесконечного» слоя. Слой диэлектрика условно может быть назван «бесконечным», если образец настолько длинен, что отражением можно пренебречь. В этом случае входное сопротивление определяется по формуле

$$Z_{\text{ex}} = Z_0 \sqrt{\frac{1 - (\lambda_0 / \lambda_k)^2}{\epsilon^* - (\lambda_0 / \lambda_k)^2}} = A e^{i\varphi} \quad (1.3)$$

где A и φ — величины, которые определяются с помощью круговой диаграммы по измеренному положению минимума и коэффициенту стоячей волны. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости выражаются соотношениями

$$\epsilon' = \frac{1 - (\lambda_0 / \lambda_r)^2}{A^2} \cos 2\varphi + (\lambda_0 / \lambda_r)^2 \quad (1.4)$$

$$\epsilon'' = \frac{1 - (\lambda_0 / \lambda_r)^2}{A^2} \sin 2\varphi \quad (1.5)$$

которые используются при невысоких значениях проницаемости ($\epsilon' \leq 20$). При больших ϵ' входное сопротивление образца уменьшается, отражение от диэлектрика близко к отражению от короткозамыкающей металлической

стенки, смещение минимума мало, а КСВ слишком большое. Все это приводит к существенным ошибкам измерений. В этих случаях применяют согласующие трансформаторы, которые облегчают проникновение электромагнитных волн в образец [9]. При измерении диэлектриков с $\epsilon > 1000$ используют ступенчатые трансформаторы.

Этот метод применяется в случае больших потерь. К недостаткам метода можно отнести следующее:

1. Необходимы большие объемы измеряемого материала.
2. Трудно изготовлять образцы с точно выдержанными размерами.
3. При исследовании температурных зависимостей ϵ и $\text{tg}\delta$ диэлектриков увеличиваются погрешности за счет изменения свойств трансформаторов.

1.3. Волноводно-резонансный метод

Второй модификацией метода короткозамкнутого волновода является волноводно-резонансный метод [2]. При измерениях образцов разной длины в короткозамкнутом волноводе наблюдается характерная зависимость величины коэффициента стоячей волны (КСВ) от длины образца d (рис. 1.3).

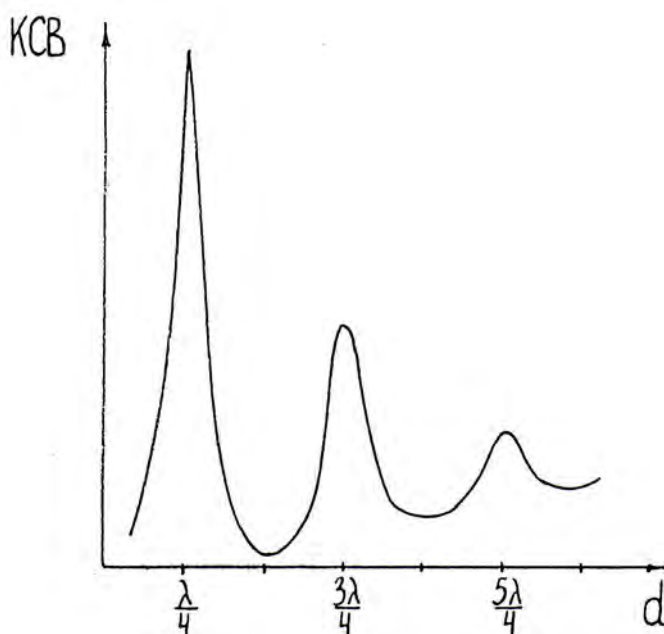


Рис. 1.3. Зависимость величины КСВ от электрической длины образца (d).

КСВ проходит через максимумы, когда электрическая длина образца кратна $d = \frac{m\lambda}{4}$ ($m = 1, 3, 5, \dots$) и минимумы, а когда $d = \frac{n\lambda}{4}$ ($n = 2, 4, 6, \dots$). По расстоянию между соседними максимумами КСВ можно с высокой точностью определить длину волны в диэлектрике λ_ϵ . В линейном случае поперечной электромагнитной волны ТЕМ решением волновых уравнений является плоская волна с постоянной распространения

$$\gamma = \alpha + i\beta = j\omega\sqrt{\epsilon^*\mu^*} \quad (1.6)$$

α — коэффициент затухания; μ^* — комплексная магнитная проницаемость (для большинства сегнетоэлектриков $\mu^* = 1$).

Тогда из выражения (1.1—1.6) находим:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{0.5\epsilon \left(\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1 \right)} \quad (1.7)$$

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{0.5\epsilon \left(\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} + 1 \right)}. \quad (1.8)$$

Решая уравнения (1.7) и (1.8) относительно ϵ и $\operatorname{tg} \delta$, получим:

$$\epsilon = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\epsilon} \right)^2 - \frac{\alpha^2 \lambda_0^2}{4\pi^2} \quad (1.9)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi\alpha\lambda_\epsilon}{4\pi^2 - \alpha^2 \lambda_\epsilon^2} \quad (1.10)$$

Для определения $\operatorname{tg} \delta$ необходимо измерить величину затухания α . С этой целью осуществляется дополнительный эксперимент.

При исследовании температурных характеристик диэлектриков наблюдаются резонансы коэффициента отражения сигнала СВЧ от образца диэлектрика, расположенного перед коротким замыканием в волноводе. Индикация резонансов проводится по максимуму коэффициента бегущей волны в волноводном тракте. Формулу для расчета диэлектрической проницаемости можно получить из выражения (1.8). Длина волны в диэлектрике в этом случае определяется выражением:

$$\lambda_\epsilon = \frac{\lambda_0}{\sqrt{0.5\epsilon \left(1 + \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} \right)}} \quad (1.11)$$

$$\varepsilon = \frac{2\left(\frac{\lambda_0 n}{4d}\right)^2}{1 + \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}} \quad (1.12)$$

Неоднозначность определения ε , обусловленная неизвестным количеством четвертей длин в момент резонанса, устраняется проведением измерений на нескольких образцах различной длины.

Волноводно-резонансный метод обладает рядом недостатков:

1. Для измерения требуются большие образцы.
2. Сложно проводить исследования диэлектриков с повышенными потерями.

1.4. Нерезонансные методы СВЧ-исследования с помощью коаксиальных измерительных линий

В настоящее время получил широкое распространение для исследования диэлектриков в диапазоне дециметровых и сантиметровых волн метод коаксиальной линии, нагруженной диэлектрическим конденсатором [3—5]. Здесь, как упоминалось раньше, различают два основных направления.

Одно направление характеризуется соблюдением т. н. условий квазистационарности:

$$d < \lambda/2\sqrt{\varepsilon}; \quad r < 0.45/k\sqrt{\varepsilon}, \quad (1.13)$$

где d и r — высота и радиус цилиндрического образца. Исследуемый образец находится в однородном электрическом поле. Образец диэлектрика, имеющий форму цилиндра, помещается в плоский конденсатор, образованный торцом центрального проводника и крышкой внешнего (рис. 1.4).

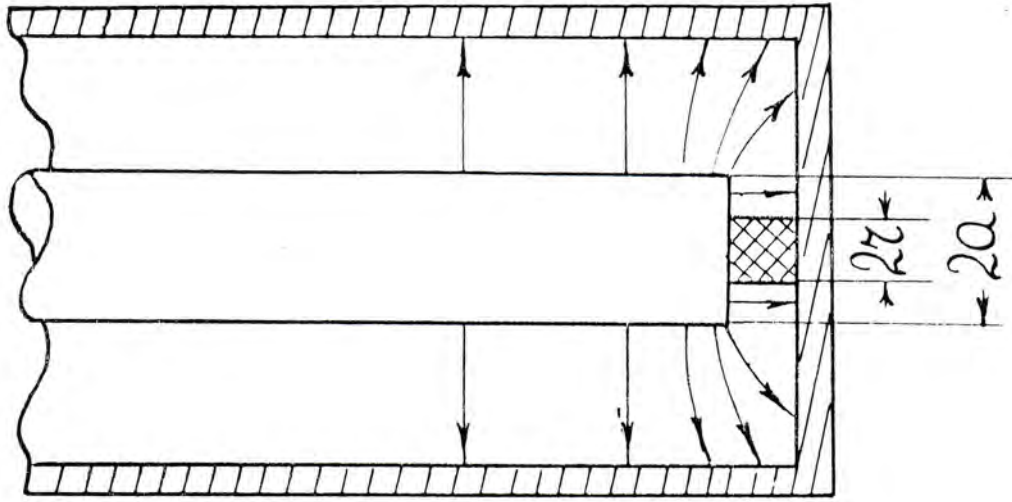


Рис. 1.4. Схема измерительного конденсатора, применяемая в работах [5].

Измерение ε и $\text{tg}\delta$ сводится к определению с помощью измерительной линии входного сопротивления конденсатора. При выполнении (1.13) поле в граничных точках образца $r = r_1$ отличается от его значения в центре менее чем на 5 % и емкость рассматриваемого конденсатора с образцом может быть представлена в виде

$$C^* = \frac{\beta C_1^* + C_0}{1 - \alpha C_1^*}, \quad (1.14)$$

$$\text{где } C_1^* = \frac{1}{18k_0 h} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon'} r_1 J_1(k_0 \sqrt{\varepsilon'} r_1)}{J_0(k_0 \sqrt{\varepsilon'} r_1)} \quad (1.15)$$

— комплексная емкость образца в пФ; C_0 — емкость воздушной части измерительного конденсатора; β — коэффициент, близкий к единице и зависит от $k_0 r_1$ и $k_0 r_2$, $k_0 = 2\pi/\lambda$ и, наконец,

$$\alpha = \frac{18k_0 h}{r_1} \cdot \frac{N_0(k_0 r_1) J_0(k_0 r_2) - J_0(k_0 r_1) N_0(k_0 r_2)}{N_1(k_0 r_1) J_0(k_0 r_2) - J_1(k_0 r_1) N_0(k_0 r_2)} \quad (1.16)$$

— коэффициент, характеризующий трансформацию емкости образца воздушной частью конденсатора; $J_{0,1}$ и $N_{0,1}$ — функции Бесселя и Неймана соответственно. Емкость образца C_1^* в формуле (1.14) линейно растет с ростом ε при малых значениях $\gamma\sqrt{\varepsilon'} r_1$. Если $k_0\sqrt{\varepsilon'} r_1 \sim 1$, то начинается быстрый рост емкости C_1^* , которая при $\gamma\sqrt{\varepsilon'} r_1 = 2,405$ обращается в бесконечность. Если условия квазистационарности (1.13) нарушаются, то вдоль радиуса образца, а

также по его высоте, напряженность поля не остается постоянной и емкость конденсатора уже не выражается статистическим приближением. Не учет этого обстоятельства может привести к значительным погрешностям в определении проницаемости и потерь исследуемых диэлектриков. Расчет ε' и ε'' по измеренным значениям комплексной емкости измерительного конденсатора производится по формулам:

$$\varepsilon' = 1 + 3.6\pi d \frac{C' - C_0}{S}; \quad \varepsilon'' = 1 + 3.6\pi d \frac{C''}{S}, \quad (1.17)$$

где S — площадь образца диэлектрика; d — высота образца; C_0 — емкость измерительного конденсатора без диэлектрика; C' и C'' — действительная и мнимая части емкости измерительного конденсатора. С повышением частоты трудно выполнять условия (1.13), кроме того на результаты измерений начинают оказывать существенное влияние неоднородности и отражения в СВЧ-тракте, которые здесь не учитывались. Все это делает невозможным измерение диэлектрических материалов на частотах, превышающих 3 ГГц. Основным препятствием использования методики с конденсатором, показанным на рис. 1.4, при больших значениях диэлектрической проницаемости или в диапазоне частот выше 3 ГГц, является резкое увеличение емкости конденсатора C^* за счет знаменателя формулы (1.14) ($\alpha \cdot C^*$ стремится к единице). Это увеличение проявляется тем сильнее, чем больше α , т. е. чем больше $k_0 r_1$ и $k_0 r_2$, и чем сильнее r_2 отличается от r_1 в выражении (1.16). Только при $r_2 = r_1$ коэффициент $\alpha = 0$, $C_0 = 0$, $\beta = 1$, $C_1^* = C$ и, следовательно, исключается влияние воздушной части измерительного конденсатора, а также существенно упрощается формула (1.14) и весь процесс обработки измерений. Авторами [5, 10, 11] для измерений в диапазоне $1,5 \cdot 10^8$ — $1,5 \cdot 10^{10}$ Гц была разработана методика с помощью коаксиальной измерительной линии для цилиндрической и прямоугольной конфигурации образцов. В основу методики положен принцип замещения объема образца его геометрически подобным металлическим эквивалентом. Для малых размеров образцов большое сечение стандартной коаксиальной линии (16×6,95 мм или 10×4,34 мм) преобразуется с

помощью скомпенсированного линейного конусного перехода (измерительного конденсатора) в малое сечение, например, $1,15 \times 0,5$ мм для образцов с радиусом $r = 0,25$ мм (рис. 1.5). Исключение влияния воздушной части измерительного конденсатора позволило не только значительно повысить предельную частоту коаксиальной методики до 15 ГГц, но и существенно упростить определение ε и $\text{tg} \delta$ диэлектриков по измеренным в линии величинам ΔS (смещение минимума поля при коротком замыкании относительно минимума с образцом) и K_6 (коэффициент бегущей волны). С погрешностью, не превышающей 5 % для материалов с $\text{tg} \delta \leq 0,46$ было получено трансцендентное уравнение, связывающее параметры образца с измеряемой величиной ΔS_k в удобном для графического решения виде (для $Z_0 = 50$ Ом):

$$F = \frac{1}{k_0 \text{tg}(k_0 \Delta S_k)} = \frac{r_1 \sqrt{\varepsilon'}}{1.2 h k_0} \cdot \frac{J_1(k_0 \sqrt{\varepsilon'} r_1)}{J_0(k_0 \sqrt{\varepsilon'} r_1)}, \quad (1.18)$$

где $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ — волновое число; h , r — высота и радиус образца; J_0 и J_1 — функции Бесселя нулевого и первого порядков.

Для определения $\text{tg} \delta$ материала образца по измеренным величинам ΔS_k и k_8 при условии $k_8 \leq 0,1$ применялась формула

$$\text{tg} \delta = k_8(S^2 + 1)S, \quad (1.19)$$

где $S = \text{ctg}^{-1}(k_0 \Delta S_k) = k_0 F$.

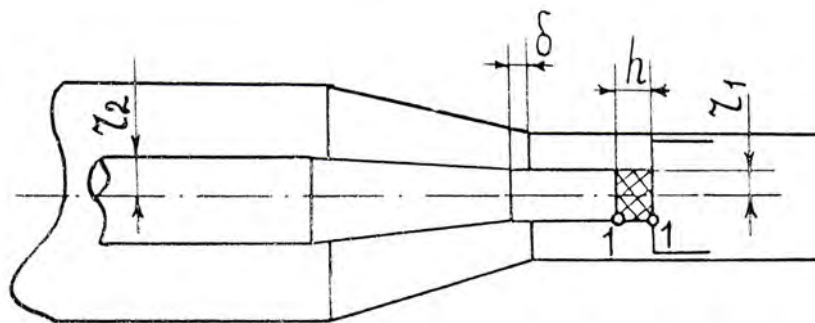


Рис. 1.5. Схема измерительного конденсатора, позволяющая проводить измерение в диапазоне 0,15—15 ГГц [5,10].

Было дано решение задачи для коаксиальной линии, характеризующейся отказом от любых статических представлений в измерительной ячейке, вследствие чего соответствующие математические алгоритмы строят на базе электродинамической теории поля, учитывающей не только временные

характеристики, но и пространственные, т. е. волновые свойства электромагнитного поля. Решение было получено без ограничений на частоту измерительного поля, а также на радиус и величину диэлектрических констант образца, что так же, как и в работах [5, 10], позволило использовать коаксиальную линию для изучения диэлектрических свойств диэлектриков вплоть до самых высоких частот сантиметрового диапазона. Полученное решение, которое здесь не приводится из-за громоздкости, представляют собой трансцендентное комплексное уравнение относительно переменной $Z = a\sqrt{\varepsilon'' - i\varepsilon'}$.

Данная методика позволяет производить измерения в широком диапазоне частот и температур, для измерений требуются малые размеры образцов, что имеет важное значение при разработке новых материалов.

Каждый из рассмотренных выше методов имеет свои достоинства и недостатки. Исходя из того, что методы коротко-замкнутого волновода, «полубесконечного» слоя и волноводно-резонансный требуют больших объемов исследуемого вещества, особенно в дециметровом диапазоне волн, это часто не позволяет их применять при разработке новых СВЧ диэлектриков. Поэтому при поиске новых высокочастотных СВЧ диэлектриков для исследования в широком температурном диапазоне наиболее приемлемы нерезонансные методы, основанные на измерениях с помощью коаксиальных линий, которые характеризуются широкополосностью, возможностью проводить исследования на малых образцах. При исследовании коаксиальным методом диэлектриков с большими значениями диэлектрической проницаемости ($\varepsilon \geq 1000$) сложно, а порой и невозможно соблюдение условий квазистационарности [3] даже на частотах ниже $3 \cdot 10^8$ Гц. Поэтому, в этом случае целесообразно применить метод коаксиальной линии, где вредное трансформирующее влияние воздушной части зазора (рис. 1.5) было устранено включением между линией и образцом скомпенсированного конусного перехода [5, 10].

Одним из источников погрешности определения ε и $\tan \delta$ при измерениях в СВЧ диапазоне является приближенность расчетных соотношений известных

методик. Особенно большие погрешности могут быть в случае больших диэлектрических потерь. Во многих работах [3—5] расчетные соотношения были получены либо для низких значений диэлектрической проницаемости, либо в виде трансцендентного уравнения [12]. Строгое решение электродинамической задачи для скомпенсированного конусного перехода [10] и основного типа волны (ТЕМ) в коаксиальной линии, впервые были получены в [13].

1.4.1. Вывод точных расчетных соотношений для определения ϵ и $\text{tg}\delta$ методом коаксиальной измерительной линии

Рассмотрим приведенную на рис. 1.5 схему включения диэлектрического образца в предположении отсутствия частотной зависимости волнового сопротивления как самой измерительной линии, так и преобразованного сечения держателя образца, и решим электродинамическую задачу взаимодействия электромагнитного поля, локализованного в коаксиальной линии, с материалом образца. Для этого будем считать, что разомкнутая измерительная линия без потерь с постоянной распространения k_0 и волновым сопротивлением Z_0 нагружена с одного конца цилиндрическим образцом с диаметром, равным диаметру центрального проводника линии. При $r_1 = r_2$ воздушная часть измерительного конденсатора отсутствует, что позволяет рассматривать образец в общем виде как радиальную линию, разомкнутую на конце и сочлененную с измерительной линией поверхностью I-I (рис. 1.5).

Для основного типа волны в линии (ТЕМ) продольная Z-компонента электрического поля в образце вдоль его радиуса r_1 имеет следующее распределение [14]:

$$E_z(r_1) = E_m J_0(k_1 r_1), \quad (1.20)$$

где k_1 — постоянная распространения в образце.

Учитывая, что $E_z(r_1)$ является градиентом соответствующего потенциала на образце, а найденная из второго уравнения Максвелла с учетом

распределения (1.20) циркуляции вектора $H_\varphi(r_1)$ по периметру образца ($2\pi r_1$) есть ток через образец, получим выражение для образца между точками I-I со стороны объема, занятого образцом:

$$\dot{Z}_{11} = -i \frac{i\omega\mu h}{2\pi k r} \cdot \frac{J_0(kr)}{J_1(kr)}, \quad (1.21)$$

где μ — магнитная проницаемость, h , r — высота и радиус образца, J_0 , J_1 — Бесселевы функции нулевого и первого порядков,

$\dot{k} = \frac{1}{\sqrt{2}} k_0 \sqrt{\varepsilon} \left[\sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)^{1/2} + 1} - i \sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)^{1/2} - 1} \right] = k' - ik''$ — комплексный коэффициент распределения в образце, $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ — волновое число (постоянная распространения в вакууме), λ_0 — длина волны в вакууме, ε' и ε'' — действительная и мнимая части проницаемости образца, причем $\varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg} \delta$.

Для разделения действительной и мнимой частей (1.21) Бесселевы функции заменим тригонометрическими [15]:

$$\frac{J_0(kr)}{J_1(kr)} = \frac{\int_0^\pi \cos(kr \sin \varphi) d\varphi}{\int_0^\pi \cos[kr \sin \varphi - \varphi] d\varphi} \quad (1.22)$$

Так как $\int_0^\pi \cos(kr \sin \varphi) \cos \varphi d\varphi = 0$ [15], выражение (1.22) преобразуется к виду

$$\frac{J_0(kr)}{J_1(kr)} = \frac{\int_0^\pi \cos(kr \sin \varphi) d\varphi}{\int_0^\pi \sin(kr \sin \varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (1.23)$$

Учитывая, что

$$\cos(k \sin \varphi) = \cos(k' \sin \varphi) \operatorname{ch}(k'' \sin \varphi) + i \sin(k' \sin \varphi) \operatorname{sh}(k'' \sin \varphi)$$

$$\sin(k \sin \varphi) = \sin(k' \sin \varphi) \operatorname{ch}(k'' \sin \varphi) - i \operatorname{sh}(k'' \sin \varphi) \cos(k' \sin \varphi)$$

(1.23) можно привести к следующему выражению:

$$\frac{J_0(kr)}{J_1(kr)} = \frac{\int_0^\pi \cos(k' r \sin \varphi) \operatorname{ch}(k'' r \sin \varphi) d\varphi + i \int_0^\pi \sin(k' r \sin \varphi) \operatorname{sh}(k'' r \sin \varphi) d\varphi}{\int_0^\pi \sin \varphi \sin(k' r \sin \varphi) \operatorname{ch}(k'' r \sin \varphi) d\varphi - i \int_0^\pi \sin \varphi \operatorname{sh}(k'' r \sin \varphi) \cos(k' r \sin \varphi) d\varphi} \quad (1.24)$$

Обозначим подынтегральные выражения в уравнении (1.24) соответственно

$$\begin{aligned}
a_1 &= \cos(k'r \sin \varphi) \operatorname{ch}(k''r \sin \varphi) d\varphi \\
a_2 &= \sin(k'r \sin \varphi) \operatorname{sh}(k''r \sin \varphi) d\varphi \\
a_3 &= \sin \varphi \sin(k_1 r \sin \varphi) \operatorname{ch}(k''r \sin \varphi) d\varphi \\
a_4 &= \sin \varphi \operatorname{sh}(k''r \sin \varphi) \cos(k''r \sin \varphi) d\varphi
\end{aligned}
\tag{1.25}$$

тогда (1.24) можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
\frac{J_0(kr)}{J_1(kr)} &= \frac{\int_0^\pi a_1 d\varphi + i \int_0^\pi a_2 d\varphi}{\int_0^\pi a_3 d\varphi - i \int_0^\pi a_4 d\varphi} = \\
&= \frac{\left(\int_0^\pi a_1 d\varphi \int_0^\pi a_3 d\varphi - \int_0^\pi a_2 d\varphi \int_0^\pi a_4 d\varphi \right) + i \left(\int_0^\pi a_1 d\varphi \int_0^\pi a_4 d\varphi + \int_0^\pi a_2 d\varphi \int_0^\pi a_3 d\varphi \right)}{\left(\int_0^\pi a_3 d\varphi \right)^2 + \left(\int_0^\pi a_4 d\varphi \right)^2}
\end{aligned}
\tag{1.26}$$

Обозначим

$$A_1 = \frac{\left(\int_0^\pi a_1 d\varphi \int_0^\pi a_3 d\varphi - \int_0^\pi a_2 d\varphi \int_0^\pi a_4 d\varphi \right)}{\left(\int_0^\pi a_3 d\varphi \right)^2 + \left(\int_0^\pi a_4 d\varphi \right)^2}; \quad A_2 = \frac{\left(\int_0^\pi a_1 d\varphi \int_0^\pi a_4 d\varphi + \int_0^\pi a_2 d\varphi \int_0^\pi a_3 d\varphi \right)}{\left(\int_0^\pi a_3 d\varphi \right)^2 + \left(\int_0^\pi a_4 d\varphi \right)^2}
\tag{1.27}$$

Исходя из того, что

$$\mu = \mu_l + \mu_0 (\mu_l = 1); \quad k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}; \quad \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0} = Z_{\text{воз}} = 60 \cdot 2\pi
\tag{1.28}$$

С учетом (1.26) и (1.27) преобразуем выражение (1.21) к виду:

$$\dot{Z}_{11} = \frac{60hk_0}{kr} (A_1 + iA_2) = \frac{60hk_0}{(k')^2 + (k'')^2} (A_1 k'' + A_2 k') + i \frac{60hk_0}{(k')^2 + (k'')^2} (A_2 k'' - A_1 k')
\tag{1.29}$$

Рассматривая измерительную линию, нагруженную на конце сопротивлением $\dot{Z}_{11}$, и используя известное уравнение из теории длинных линий [8], имеем

$$\dot{Z}_{11} = Z_0 \frac{k_\delta - i \operatorname{tg} \delta (k_0 \Delta S)}{1 - i k_\delta \operatorname{tg} (k_0 \Delta S)} = Z_0 \frac{k_\delta [1 + \operatorname{tg}^2 (k_0 \Delta S)]}{1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2 (k_0 \Delta S)} + i Z_0 \frac{\operatorname{tg} (k_0 \Delta S) (k_\delta^2 - 1)}{1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2 (k_0 \Delta S)},
\tag{1.30}$$

где ΔS — смещение минимума электрического поля стоячей волны в измерительной линии с образцом относительно минимума при замещении его металлическим эквивалентом.

Приравнявая действительные и мнимые части выражений (1.29) и (1.30), получаем систему двух уравнений относительно ε и $\operatorname{tg} \delta$:

$$60h \frac{A_1 \sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)^{1/2}} - 1 + A_2 \sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)^{1/2}} + 1}{\sqrt{2\varepsilon} \cdot r \cdot \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}} = Z_0 \frac{k_\delta [1 + \operatorname{tg}^2 (k_0 \Delta S)]}{1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2 (k_0 \Delta S)};$$

$$60h \frac{A_1 \sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)^{1/2}} + 1 + A_2 \sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)^{1/2}} + 1}{\sqrt{2\varepsilon} \cdot r \cdot \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}} = Z_0 \frac{k_\delta [1 + \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)]}{1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)} \quad (1.31)$$

Система (1.31) является точным решением электродинамической задачи при любых значениях ε , $\operatorname{tg} \delta$. При $kr \leq 1$, $r \leq 0.07\lambda_0/\sqrt{\varepsilon}$, $h \leq \lambda_0/2\sqrt{\varepsilon}$ (это так называемое квазистатистическое приближение образца [3]) получаются приближенные формулы, подобные соответствующим формулам из работы [8] для не скомпенсированного конусного перехода. В этом случае $J_0(\dot{kr}) \rightarrow 1$, $J_1(\dot{kr}) \rightarrow 1$ (1.32). При $\operatorname{tg} \delta = 0,46$ с точностью до 5 % справедливо равенство

$$k' = k_0 \sqrt{\varepsilon} \quad (1.33)$$

Тогда (1.21) с учетом (1.28), (1.32) и (1.33) можно записать в виде:

$$\dot{Z}_{11} = \frac{120h\varepsilon''}{r^2 k_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} - i \frac{120h\varepsilon'}{r^2 k_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} \quad (1.34)$$

Приравнявая действительные и мнимые части выражений (1.30) и (1.34), для $Z_0 = 50$ Ом получим систему уравнений

$$\frac{2.4h\varepsilon''}{r^2 k_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} = \frac{k_\delta [1 + \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)]}{1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)} \quad (1.35)$$

$$\frac{2.4h\varepsilon'}{r^2 k_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} = \frac{\operatorname{tg}(k_0 \Delta S)(1 - k_\delta^2)}{1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)} \quad (1.36)$$

После деления левых и правых частей уравнений (1.35) и (1.36) имеем выражение для определения $\operatorname{tg} \delta$

$$\operatorname{tg} \delta = k_\delta \frac{1 + \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)}{(1 - k_\delta^2) \operatorname{tg}(k_0 \Delta S)} \quad (1.37)$$

Для определения ε' преобразуем уравнение (1.36) к виду:

$$\frac{2.4h\varepsilon'}{r^2 k_0^2 (\varepsilon')^2 [1 + \operatorname{tg}^2 \delta]} = \frac{\operatorname{tg}(k_0 \Delta S)(1 - k_\delta^2)}{1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)}$$

Отсюда:

$$\varepsilon' = \frac{2.4h[1 + k_\delta^2 \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)]}{\left\{ 1 + k_\delta^2 \left[\frac{1 + \operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S)}{(1 - k_\delta^2) \operatorname{tg}(k_0 \Delta S)} \right]^2 \right\} r k_0 \operatorname{tg}(k_0 \Delta S)(1 - k_\delta^2)} = \frac{2.4h(1 - k_\delta^2) \operatorname{tg}(k_0 \Delta S)}{[\operatorname{tg}^2(k_0 \Delta S) + k_\delta^2] r^2 k_0} \quad (1.38)$$

Из приведенного выше квазистатического приближения было получено условие, позволившее проводить расчет диэлектрических величин в случае $\operatorname{tg} \delta > 0,5$ с погрешностью 5 % по формулам (1.37) и (1.38)

$$\frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot r \sqrt{(1 - \operatorname{tg}^2)^{1/2} - 1}}{\lambda_0} \leq 0.02, \quad k_\delta = \frac{\pi \Delta x}{\lambda_0} \quad (1.39)$$

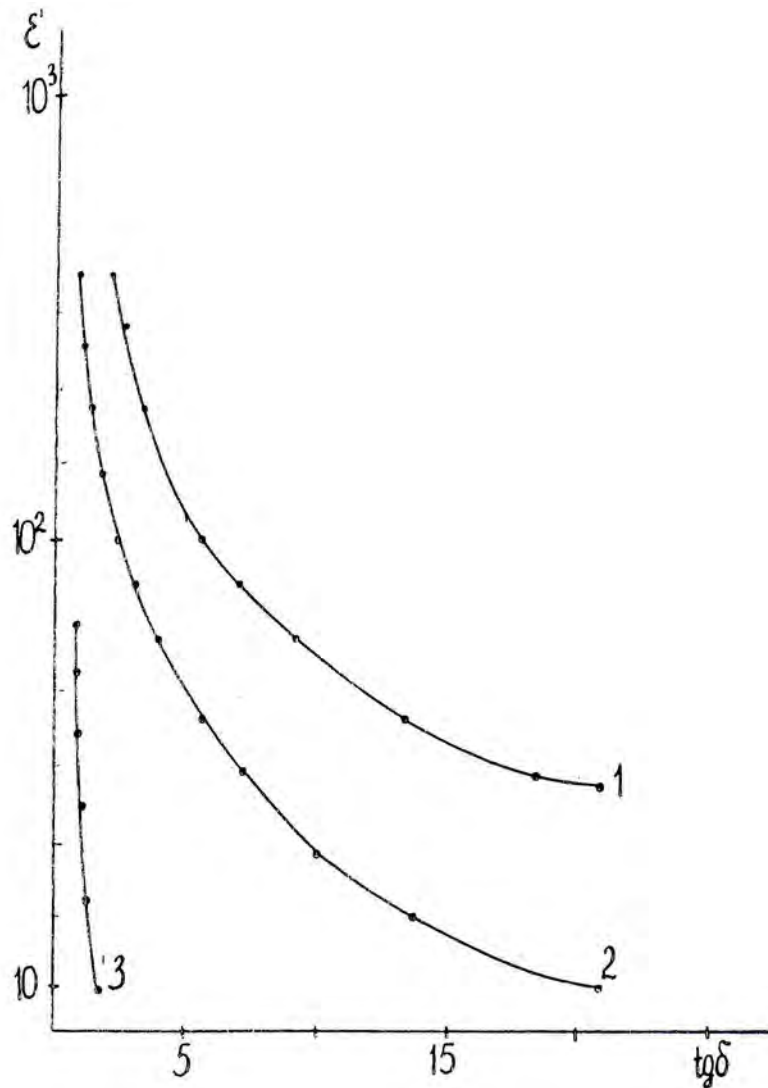


Рис. 1.6. Максимальные значения ε , которые можно рассчитывать по приближенным формулам (1.37) и (1.38) с точностью до 5 %, в зависимости от величины $\operatorname{tg} \delta$, при различных значениях радиуса диэлектрического образца на частоте 10^9 Гц
1 — $r = 0,3$ мм; 2 — $r = 0,5$ мм; 3 — $r = 2$ мм.

На рис. 1.6 приведены зависимости ε от величины $\operatorname{tg} \delta$ при различных значениях радиуса образца r , соответствующие приближению (1.39). Видно, что уже на частотах 10^9 Гц размеры образцов с потерями $\operatorname{tg} \delta \geq 1$ и $\varepsilon \geq 500$ становятся меньше $r = 0,3$ мм. Следовательно, обработку результатов

измерений на СВЧ (особенно при $f > 10^9$ Гц) для многих диэлектриков следует вести по точным формулам.

1.4.2. Конструкции измерительных коаксиальных волноводов

Для измерения диэлектрических свойств в сверхвысокочастотном диапазоне были разработаны измерительные приставки. На рис. 1.7 представлена СВЧ-коаксиальная приставка, позволяющая проводить измерения в широком частотном диапазоне в интервале температур от -196 °С до 600 °С.

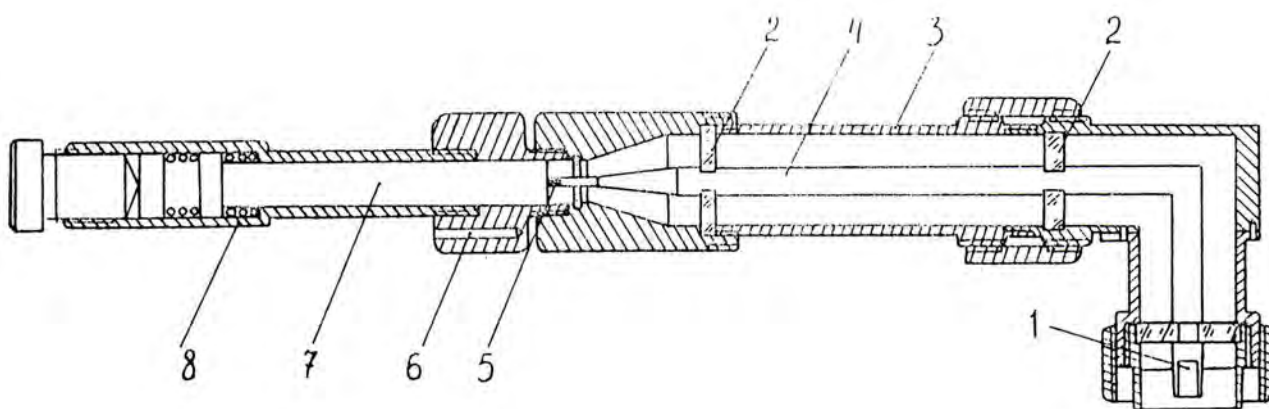


Рис. 1.7. Коаксиальная приставка в виде линейного конусного перехода, которая позволяет проводить исследования в широком температурном интервале (-196 °С до 600 °С).

1 — 50-омный разъем; 2 — высокотемпературные кварцевые шайбы; 3 — внешний проводник; 4 — внутренний проводник; 5 — образец; 6 — место для термопары; 7 — короткозамыкатели; 8 — пружина.

С одного конца приставка оканчивается стандартным разъемом С-29В (деталь 1), которым она подключается к измерительной линии. Другой конец, в котором расположен образец (5), помещается в термостат с водяной рубашкой. Средняя часть коаксиальной линии выполнена из двух цилиндрических проводников. Диаметр внутреннего — $6,95$ мм, внешнего — 16 мм. Соосность внутреннего и внешнего проводников обеспечивается кварцевыми шайбами (2). Конец измерительного конденсатора представляет собой линейный конусный переход с волновым сопротивлением 50 Ом, преобразующий стандартное сечение линии $16 \times 6,95$ мм в сечение измерительного участка линии $4,6 \times 2$ мм. Линейный конусный переход конденсатора является частотно скомпенсированным по минимуму отражения в широком диапазоне частот. Это

достигается путем подбора сдвига δ (рис. 1.5) внешнего конуса конденсатора относительно внутреннего [16]. Образец закрепляется при помощи короткозамкателя (7). Его давление на образец смягчается пружиной (8). Термопара помещается вблизи образца (6). Все детали приставки выполняются из ковара с чистотой поверхности не хуже 7 класса и серебрятся.

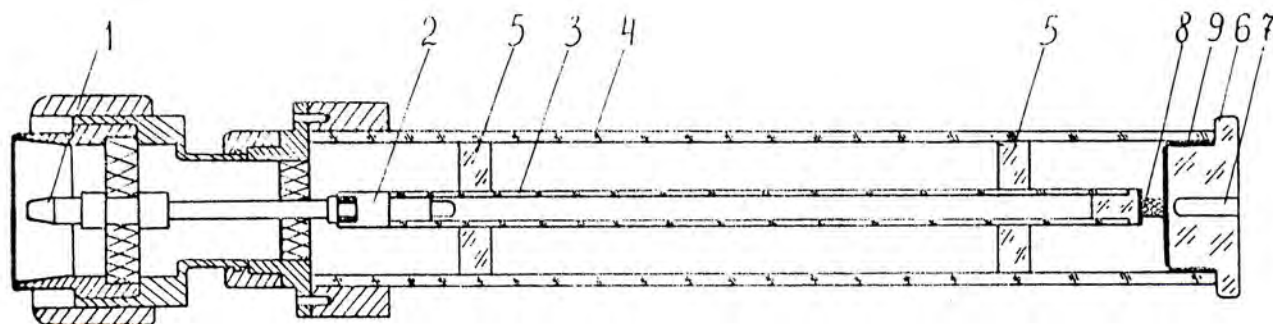


Рис. 1.8. Керамическая высокотемпературная коаксиальная приставка.

1 — 50-омный разъем; 2 — скользящий контакт; 3 — внутренний проводник; 4 — внешний проводник; 5 — высокотемпературные кварцевые шайбы; 6 — кварцевый короткозамкатель; 7 — место для термопары; 8 — образец; 9 — платиновая фольга.

На рис. 1.8 показана измерительная приставка, которая позволяет проводить исследования в температурном интервале 20°C — 1100°C и диапазоне частот $0,15$ — 3 ГГц. Средняя часть выполнена из двух соосных алундовых трубок (3), (4) диаметрами 16 мм (внутренней трубки 4) и $6,95$ мм (наружной трубки 3). Соосность обеспечивается кварцевыми шайбами (5). Образец (8) удерживается короткозамкателем (6), изготовленным из кварца. Давление на образец смягчается пружиной скользящего контакта (2). Между образцом, короткозамкателем и внешним проводником устанавливается платиновая фольга (9). «Горячий» конец приставки помещается в термостат с водяной рубашкой.

Образцы для измерений с использованием коаксиальной линии имеют цилиндрическую форму. Ввиду малых размеров их изготовление представляет определенные трудности. Образцы цилиндрической формы малых диаметров вырезаются из пластинок с электродами. Вырезание осуществляется с помощью электромоторчика с надетой на ось насадкой, имеющей внешний диаметр, равный требуемому диаметру образца. Пластинки предварительно приклеиваются к насадке пицеином, или оптическим клеем. Вытачиваются

образцы алмазными надфелями или шлифовальной бумагой. Если для измерения требовались образцы с диаметром меньше 0,7 мм, то они изготавливаются вручную методом выкатывания между двумя гладкими поверхностями на тонком абразивном зерне с последующей доводкой на стекле.

1.4.3. Анализ погрешностей измерения

Учет погрешностей, связанных с измерительной схемой.

В идеальной измерительной линии, при наличии согласования со стороны включения генератора, смещение картины стоячих волн при включении образца будет определяться только его импедансом. Но в реальной линии всегда содержатся различного рода неоднородности (сочленения, коаксиальные переходы, опорные диэлектрические шайбы и просто неточности в изготовлении полости линии и измерительного конденсатора). Поэтому имеют место отражения, которые могут существенно исказить картину поля, что значительно увеличивается погрешность измерения.

Отмеченные выше причины искажений невозможно учесть поправочной кривой в широком диапазоне частот, поскольку величина погрешности ε и $\operatorname{tg} \delta$ определяется фазовым углом φ , который в свою очередь сильно зависит от реактивной нагрузки (образцов) в линии.

По-видимому, единственным способом учета несовершенств измерительной установки является метод совмещения картины поля в линии с образцом и с эталонной нагрузкой так, чтобы сравнение проводилось при одном фазовом угле. В этом случае погрешности линии могут быть учтены корректно.

Эталонной нагрузкой, позволяющей плавно смещать минимум поля в линии, может быть линейный коаксиальный фазометр, установленный в преобразованном сечении таким образом, чтобы учитывать все несовершенства от места расположения образца до индикаторной полости линии [17].

В качестве экспресс-метода, не требующего дополнительных приспособлений, можно использовать набор калиброванных металлических столбиков диаметром, равным внутреннему диаметру проводника (диаметру образца). Для эталонов можно применить образцы диэлектриков с известной диэлектрической проницаемостью и малыми потерями (TiO_2 , CaTiO_3 , $\text{SrTiO}_3 \dots$).

Таким образом, измерение ϵ и $\text{tg}\delta$ материала образца с учетом несовершенства измерительной схемы состоит в следующем. На фиксированной частоте предварительно строится кривая поправок к величинам смещению $\Delta S_{\text{лин}}$, определяемые по нониусу шкалы измерительной линии, при различных приращении фазовых углов ψ или ΔS^1 . После этого измеряется смещение $\Delta S_{\text{лин}}$ минимума поля в линии при коротком замыкании относительно минимума с измеряемым образцом по нониусу измерительной линии. Из кривой поправок определяется истинная величина смещения ΔS^1 , тогда полное смещение ΔS равно сумме ΔS^1 и высоте образца h .

При измерении ϵ и $\text{tg}\delta$ следует также учитывать погрешности, связанные с возмущениями, возникающими в измерительной линии в режиме с включенным образцом по сравнению с режимом короткого замыкания, а также погрешности, возникающие из-за неоднородности распределения поля в самом образце. Это может привести к появлению высших типов пространственных волн, которые тоже влияют на величину фазового угла. Данное влияние сложно учесть теоретически, поскольку характер рефлексов от высших типов волн зависит не только от геометрии измерительной линии, но и формы образца, частоты измерения и степени неидеальности частотной характеристики всех схемы. Поэтому степень влияния высших типов колебания на процесс измерения ϵ и $\text{tg}\delta$ оценивают экспериментально. Для этого на частотах измерения снимаются зависимости $\epsilon(h)$, $\epsilon(r)$, $\text{tg}\delta(h)$, $\text{tg}\delta(r)$. Изучение этих зависимостей показало, что в измеряемом частотном диапазоне влиянием высших типов волн в большинстве практических случаев можно пренебречь.

1.4.3.1. Относительная погрешность измерений

Если измеряемая величина N является функцией не одного, а многих неизменных, т. е. если:

$$N = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n),$$

то относительная погрешность измерений находится из соотношения

$$E = + \frac{dN}{N} = + \frac{1}{f(x_1, x_2, \dots, x_n)} \left(\left| dx_1 \right| \left| \frac{dN}{dx_1} \right| + \left| dx_2 \right| \left| \frac{dN}{dx_2} \right| + \dots + \left| dx_n \right| \left| \frac{dN}{dx_n} \right| \right) \quad (1.40)$$

Пользуясь уравнением (1.40), определяют относительную ошибку измерений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, рассчитываемых по формулам (1.37), (1.38). В этом случае относительная ошибка определения ϵ и $\text{tg}\delta$ соответственно равна

$$E_\epsilon = \frac{1}{1 + k_\delta^2} \left| - \frac{6.28k_\delta}{\lambda} [1 + \text{tg}^2(k_0\Delta S)] \right| |d\Delta x| + \frac{1}{\text{tg}(k_0\Delta S)} \left| \frac{2\pi}{\lambda \cos^2(k_0\Delta S)} \cdot \frac{k_\delta^2 - \text{tg}^2(k_0\Delta S)}{k_\delta^2 + \text{tg}^2(k_0\Delta S)} \right| |d\Delta S|; \quad (1.41)$$

$$E_{\text{tg}\delta} = \frac{\pi}{\lambda k_\delta} \left| \frac{1 + k_\delta^2}{1 - k_\delta^2} \right| |d\Delta x| + \left| \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{\text{tg}^2(k_0\Delta S) - 1}{\text{tg}(k_0\Delta S)} \right| |d\Delta S|. \quad (1.42)$$

Из (1.42) видно, что $\text{tg}\delta$ будем измерять с минимальной погрешностью, когда $\text{tg}(k_0\Delta S) = 1$, что эквивалентно $\Delta S = \lambda/2$. Следует подчеркнуть, что при выполнении этих условий измерение ведется с наименьшей ошибкой. Тогда выражения (1.41), (1.42) преобразуются к виду:

$$\left. \begin{aligned} E_\epsilon &= \frac{1}{1 + k_\delta^2} \left| - \frac{12.56k_\delta}{\lambda} \right| |d\Delta x| + \left| \frac{\pi}{\lambda} \right| |d\Delta S|; \\ E_{\text{tg}\delta} &= \frac{\pi}{\lambda k_\delta} \left| \frac{1 + k_\delta^2}{1 - k_\delta^2} \right| |d\Delta x|. \end{aligned} \right\} \quad (1.43)$$

На частоте 10^9 Гц при $k_\delta = 0,01$ относительная ошибка определения ϵ из (1.43) равняется 0,5 %, а $\text{tg}\delta$ — 11 %. Причем E_ϵ и $E_{\text{tg}\delta}$ прямопропорциональны частоте. В то же время с увеличением k_δ увеличивается E_ϵ , а $E_{\text{tg}\delta}$ уменьшается. Так на частоте 10^9 Гц и $k_\delta = 0,8$; $E_\epsilon = 1,2$ %, а $E_{\text{tg}\delta} = 0,5$ %.

Если $\text{tg}(k_\delta\Delta S) \neq 1$, то E_ϵ и $E_{\text{tg}\delta}$ увеличиваются. На рис. 1.9 показаны зависимости относительной погрешности измерений E_ϵ и $E_{\text{tg}\delta}$ от k_δ при различных значениях ΔS на частоте $3 \cdot 10^9$ Гц. Если величина ΔS находится в

пределах $2\lambda/9 \div \lambda/36$ и k_δ от 0,01 до 0,8, то относительная ошибка измерений E_ε не превышает 5 %. При этих же значениях ΔS и изменения k_δ от 0,05 до 0,8 (как это обычно бывает при измерении сегнетоэлектриков) $E_{tg\delta} \leq 10$ %. Особенно больших значений достигают E_ε и $E_{tg\delta}$ вблизи $\Delta S \rightarrow \lambda/4$ или $\Delta S \rightarrow 0$. В этом случае необходимо изменять сопротивление образца (изменяя диаметр и высоту) так, чтобы измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь не проводились в условиях больших погрешностей.

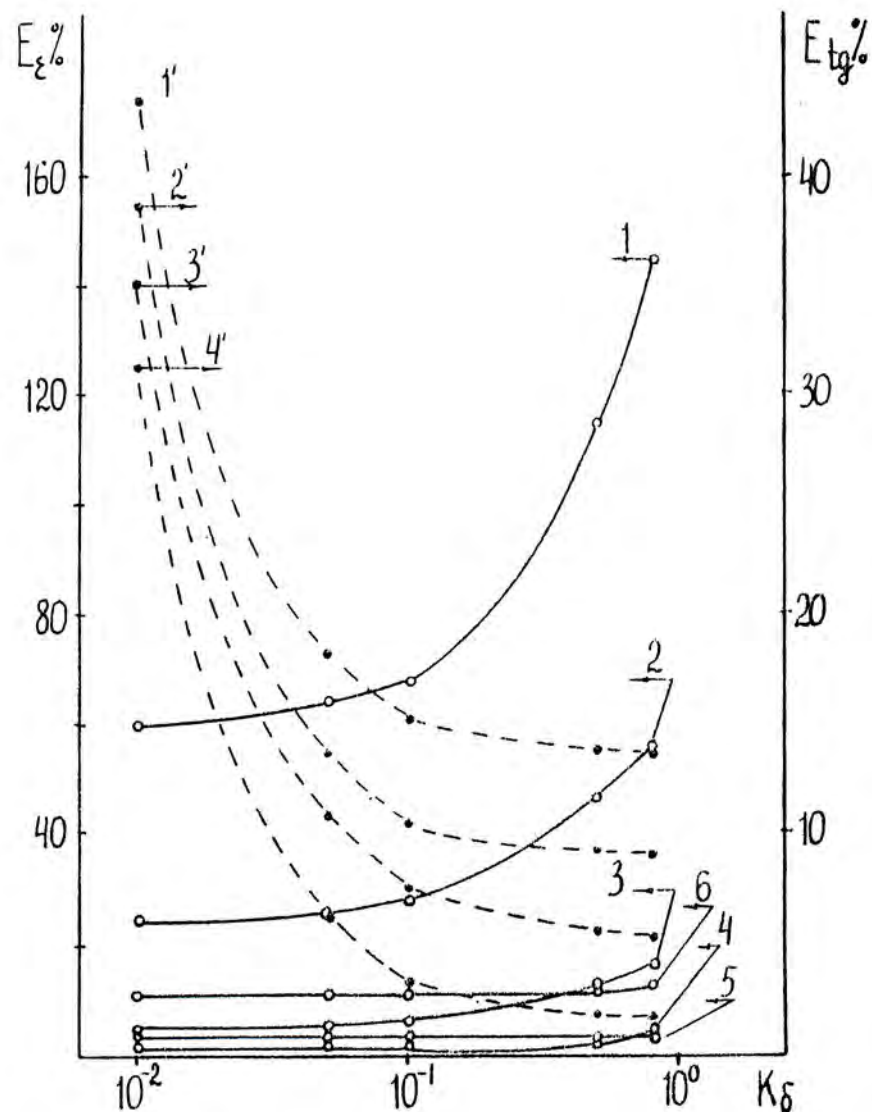


Рис. 1.9. Зависимость относительной погрешности измерений ε (1—6) и $tg\delta$ (1'—4') от k_δ при разных ΔS на частоте 3 ГГц:
 1, 1' — $\Delta S = \lambda/4,138$; 2, 2' — $\Delta S = \lambda/4,235$; 3, 3' — $\Delta S = \lambda/4,5$; 4, 4' — $\Delta S = \lambda/8$; 5 — $\Delta S = \lambda/36$; 6 — $\Delta S = \lambda/120$.

Таким образом, ε и $tg\delta$ определяются с наименьшей ошибкой, когда $\Delta S = \lambda/8$. Так на частоте $3 \cdot 10^9$ Гц при изменении k_δ от 0,03 до 0,8 $E_\varepsilon = 1,5$ %—

3,6 %, а $E_{\text{tg}\delta} = 3\% - 10\%$. При измерении диэлектриков с малыми потерями ($k_\delta \sim 0,01$) $\text{tg}\delta$ определяется с ошибкой не меньше 33 %.

1.4.3.2. Погрешности измерений, связанные с применением приближенных формул

Одним из источников ошибок при измерении являются приближенные формулы расчета ϵ и $\text{tg}\delta$. Если обозначить через ϵ_1 и $\text{tg}\delta_1$ значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, получаемые из формул (1.37), (1.38), а через ϵ_2 и $\text{tg}\delta_2$ значения, получаемые из точного решения (1.31), то относительные ошибки для ϵ и $\text{tg}\delta$ из-за применения приближенных формул выражаются соотношениями

$$S_\epsilon = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon_2 \text{ и } S_{\text{tg}\delta} = (\text{tg}\delta_1 - \text{tg}\delta_2)/\text{tg}\delta_2.$$

На рис. 1.10, 1.11 представлены зависимости $S_{\text{tg}\delta}$ от ϵ и $\text{tg}\delta$ на частоте измерения $3 \cdot 10^9$ Гц для образца с диаметром 0,5 мм и высотой 1 мм. $S_{\text{tg}\delta}$ достигает нескольких десятков, при $\epsilon \leq 10$, или $\epsilon > 10^4$. С уменьшением ϵ S_ϵ увеличивается, достигая 10 %, при $\epsilon = 18$ и $\text{tg}\delta = 1$.

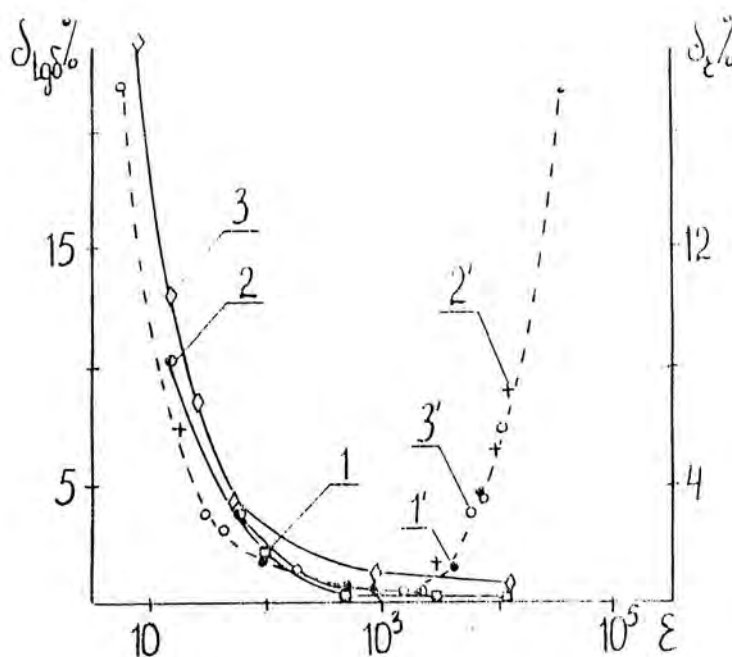


Рис. 1.10. Зависимости $S_{\text{tg}\delta}$ (1'-3') и S_ϵ (1-3) от ϵ при различных значениях $\text{tg}\delta$ на частоте 1 ГГц: 1, 1' — $\text{tg}\delta = 0.2$; 2, 2' — $\text{tg}\delta = 1$; 3, 3' — $\text{tg}\delta = 3$.

Таким образом, при низких значениях ϵ , величины $S_{tg\delta}$ и S_ϵ могут достигать нескольких десятков; а при $\epsilon > 10^4$, $tg\delta$ определяется с большой погрешностью. Поэтому в этих случаях необходимо пользоваться точным решением (1.31).

Исследования диэлектрических свойств в СВЧ диапазоне с помощью коаксиальных линий позволяет получить данные в широком температурном диапазоне. Эти данные важны для выявления фазовых переходов, внесение механизмов поляризации, которые дают вклад в свойства материалов. Однако этот метод не позволяет получить точные данные о параметрах (величина диэлектрической проницаемости ϵ , величина добротности $Q = 1/tg\delta$, температурный коэффициент проницаемости ТК ϵ или температурный коэффициент резонансной частоты ТКЧ) диэлектрических материалов и диэлектрических резонаторов, особенно при низком уровне потерь ($tg\delta < 1$) в области рабочих температур.

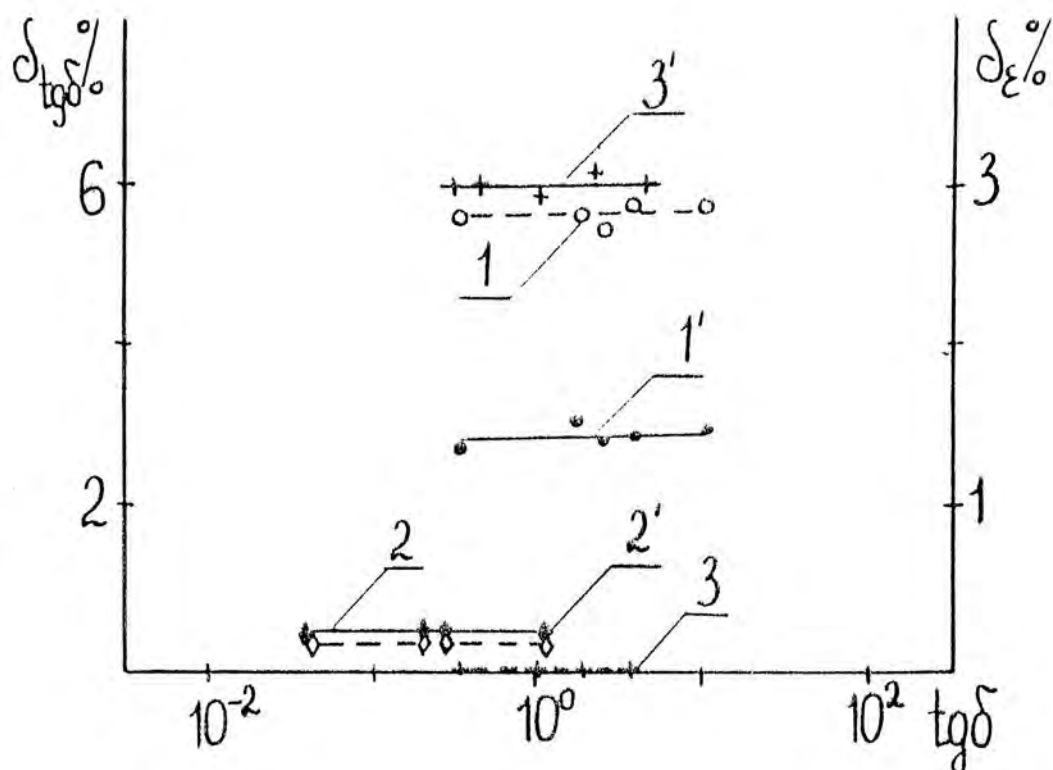


Рис. 1.11. Зависимости $S_{tg\delta}$ (1'—3') и S_ϵ (1—3) от $tg\delta$ при различных значениях ϵ на частоте 1 ГГц: 1, 1' — $\epsilon = 50$; 2, 2' — $\epsilon = 500$; 3, 3' — $\epsilon = 10000$.

1.5. Основные параметры высокодобротных СВЧ диэлектриков (ϵ , $\text{tg}\delta$, $\text{TK}\epsilon$, $\text{TK}f$)

Основными параметрами высокодобротных СВЧ диэлектриков являются величина диэлектрической проницаемости (ϵ), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) или электрическая добротность ($Q = 1/\text{tg}\delta$), а также температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ($\text{TK}\epsilon = \Delta\epsilon/\epsilon\Delta T$). В случае применения диэлектрических резонаторов на основе СВЧ диэлектриков, которые используются как исходные элементы для разработки различных устройств СВЧ, вместо $\text{TK}\epsilon$ используют величину температурной величины резонансной частоты ($\text{TK}f = \Delta f/f_r\Delta T$).

Величина диэлектрической проницаемости существенно влияет на размеры диэлектрических резонаторов. Это связано с тем, что резонансные элементы кратны полуволне ($\lambda/2$) или четверти длины электромагнитной волны ($\lambda/4$) в диэлектрике. В свою очередь длина волны в диэлектрике обратно пропорциональна корню квадратному от величины ϵ : $[\lambda_d = \lambda_0/\sqrt{\epsilon}]$, где λ_d — длина волны в диэлектрике, λ_0 — длина волны в вакууме; ϵ — величина диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне.

Тангенс угла диэлектрических потерь характеризует количество рассеянной энергии в диэлектрике за счет различных физических процессов, таких как релаксационные и резонансные механизмы поляризации, потери, связанные с электропроводностью и др. Производители СВЧ-керамики часто используют название «коэффициент добротности», который определяется как обратная величина $\text{tg}\delta$ ($Q = 1/\text{tg}\delta$). Однако эту величину следует отличать от добротности диэлектрического резонатора, который определяется как:

$$Q = 2\pi \frac{\text{максимальная энергия, запасенная за цикл}}{\text{средняя энергия, рассеиваемая за цикл}}.$$

Термин «добротность» чаще относят к СВЧ резонаторам, а не к СВЧ диэлектрикам. Добротность, или Q , является мерой потерь мощности микроволновой системы. Для диэлектрических резонаторов величина добротности включает четыре составляющих, которые связаны с:

диэлектрическими потерями, проводимостью, излучением электромагнитной энергии резонатором и внешним воздействием. Величина добротности, которая связана диэлектрическими потерями (Q_d), проводимостью (Q_c) и излучением (Q_r) определяется как:

$$Q_d = 2\pi \frac{W_1}{P_d T} = \frac{\omega_0 W_1}{P_d}; \quad Q_c = \frac{\omega_0 W_1}{P_c}; \quad Q_r = \frac{\omega_0 W_1}{P_r},$$

где W_1 — общая запасенная энергия в диэлектрическом резонаторе; ω_0 — угловая резонансная частота; P_d , P_c и P_r представляют рассеиваемую мощность из-за диэлектрических потерь, проводимости и излучения электромагнитной энергии. Поэтому ненагруженная добротность (Q_q) равна:

$$\frac{1}{Q_q} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r},$$

где $1/Q_d$ — диэлектрические потери, $1/Q_c$ — потери из-за наличия металлической поверхности в измерительной ячейке, $1/Q_r$ — потери из-за излучения электромагнитной энергии. В реальности, присутствуют еще внешние потери, например, из-за зондов в измерительной ячейке, которая необходимы для введения электромагнитного поля в диэлектрический резонатор. Поэтому общая или нагруженная добротность определяется как [18]:

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_{ext}}$$

где $1/Q_L$ общие потери системы $1/Q_{ext}$ — потери, связанные с внешними воздействиями. Q_L экспериментально определяют из формы резонансного пика (рис. 1.12).

Общую добротность определяют из соотношения резонансной частоты резонанса к ширине резонансной кривой на уровне половины мощности (3 дБ по сравнению с пиком) для TE_{011} моды колебания в резонансе:

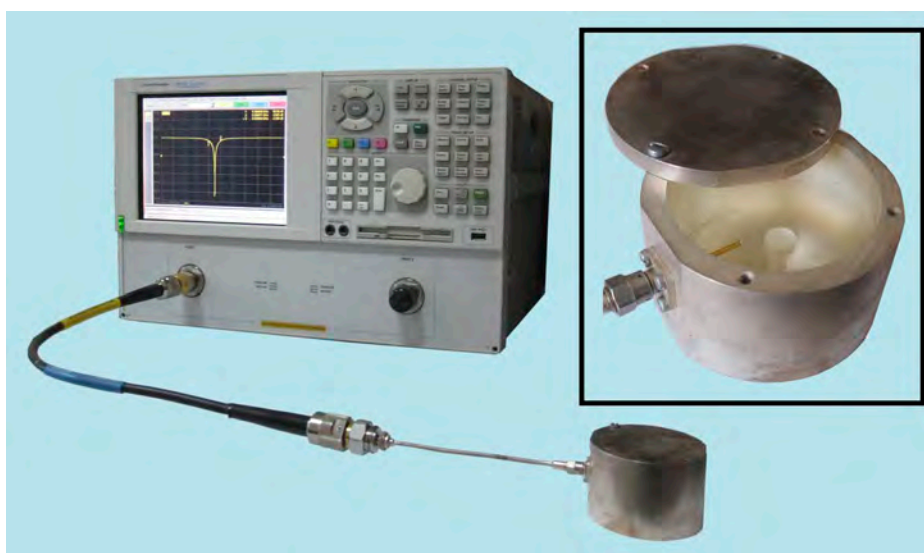
$$Q_L = \frac{f}{\Delta f}. \quad [\text{Или } Q_L = f / \Delta f.]$$

Если потери связанные с проводимостью, излучением и внешними воздействиями незначительны, то нагруженная добротность зависит только от диэлектрических потерь в диэлектрическом резонаторе.

СВЧ диэлектрики должны характеризоваться высокой термостабильностью электрофизических свойств, которые определяются температурным коэффициентом проницаемости (τ_ϵ) или температурным коэффициентом частоты (τ_f).



а



б

Рис. 1.12. Резонансный пик (а) и установка для измерения параметров диэлектриков в СВЧ диапазоне (б). На вставке (рис.б) объемный резонатор, внутри которого диэлектрический резонатор, свойства которого измеряют.

Температурный коэффициент резонансной частоты связан с температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости $\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\varepsilon}{2}$.

Линейный коэффициент расширения, диэлектрического материала часто значительно меньше величины τ_f . В этом случае резонансную частоту измеряют при двух различных температурах (T_1 и T_2) и величину τ_f определяют как

$$\tau_f = \frac{f_{T_2} - f_{T_1}}{f_{T_1}(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta f}{f_{T_1} \Delta T}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мироненко И. Г. Исследование диэлектрических потерь в сегнетокерамике на основе BaTiO_3 в широком диапазоне частот / И. Г. Мироненко, Н. Н. Антонов, В. В. Неженцев // Изв. ЛЭТИ. – 1968. – Вып. 64. – С. 148–156.
2. Поплавко Ю. М. К вопросу о точном измерении диэлектрических параметров сегнетоэлектриков на сверхвысоких частотах / Ю. М. Поплавко // ЖЭТФ. – 1962. – V. 43, N3. – Р. 800–803.
3. Иванов И. В. Метод измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь сегнетоэлектриков в однородных полях СВЧ (диапазон 3000 МГц) / И. В. Иванов, В. М. Петров // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1958. – Т. 22, № 12. – С. 1524–1526.
4. Петров В. М. Об измерении $\text{tg} \delta$ диэлектриков методами полукоаксиального резонатора и коаксиальной измерительной линии. / В. М. Петров // ПТЭ. – 1960. – № 4. – С. 118–122.
5. Демьянов В. В. Измерение неоднородных магнитных полей и их градиентов методом ядерной нутации / В. В. Демьянов, В. М. Петров, С. П. Соловьев // ПТЭ. – 1968. – № 1. – С. 225–226.
6. Тишер Ф. Техника измерения на сверхвысоких частотах / Ф. Тишер. – М. : ГИ ФМЛ, 1963. – 367 с.
7. Брок А. Я. Метод резонанса короткозамкнутого отрезка линии передачи для СВЧ исследований сегнетоэлектриков / А. Я. Брок. – Рига : Изд. ЛГУ им. Стучки, 1972. – 148 с.

8. Брандт А. А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах / А. А. Брандт. – М.: Изд. Физ.-мат. литературы, 1963. – 402 с.
- 9 Физика диэлектриков. Труды всесоюзной конференции по физике диэлектриков / [под ред. Г. И. Сканава, К. В. Филиппова]. – М. : Изд. АН СССР, 1958. – 245 с.
10. Демьянов В. В. Исследование сверхвысокочастотной дисперсии поликристаллического титаната бария / В. В. Демьянов, С. П. Соловьев // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1967. – Т. 31, № 11 . – С. 1874–1878.
11. Демьянов В. В. Исследование динамической поляризации сегнетоэлектриков / В. В. Демьянов, С. П. Соловьев // ЖЭТФ. – 1967. – Т. 53, №6 . – С. 1858–1871 .
12. Щеткин Н. А. Измерение сегнетоэлектриков на СВЧ / Н. А. Щеткин, Б. И. Швидченко // Измерительная техника. – 1974. – № 8. – С. 56–57.
13. Белоус А. Г. Точный расчет диэлектрических параметров веществ с большими потерями в СВЧ диапазоне. Физика и химия твердого тела / А. Г. Белоус, В. В. Демьянов, А. Н. Гримберг [и др.]. – М. : НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1978. – С. 130–139.
14. Лэнди Р. Справочник радиоинженера / Р. Лэнди, Д. Дэвис, А. Албрехт. – М.-Л. : Госэнеорготздат, 1961. – 704 с.
15. Градштейн И. С. Таблица интегралов, рядов и произведений / И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. – М. : Наука, 1971. – 1108 с.
16. Мейнке Х. Радиотехнический справочник / Х. Мейнке, Ф. Гундлах. – М. : Госэнергоиздат, 1960. – Т. 1. – 416 с.
17. Brixner L. H. α - $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ — A pure ferroelastic / L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, W. F. Jaep [et al.] // Mat.Res.Bull. – 1973. – V. 8, N 5. – P. 497–503.
18. Kajfez D. Dielectric Resonators, 2nd Edition. / D. Kajfez, P. Guillon. – Atlanta, US : Noble Publishing Corporation, 1998. – 561 p.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА СВЧ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Прогресс в технологии производства полупроводниковых компонентов привел к значительной микроминиатюризации микроволновых компонентов, начиная с разработки компонентов из GaAs, пригодных для применения в СВЧ диапазоне и дальнейшие усилия были сконцентрированы на разработке монолитных интегральных схем. Однако были проблемы с микроминиатюризацией наиболее важных пассивных компонентов, таких как резонаторы и частотные фильтры, которые изготавливались на микрополосковых резонаторах на подложках из оксида алюминия и пластике. Электрическая добротность этих резонаторов была настолько мала, что они не могли заменить громоздкие и дорогие коаксиальные и объемные резонаторы в высокодобротных фильтрах и высокостабильных генераторах. Поэтому в течение последних четырех десятилетий значительные усилия были направлены на разработку высокодобротных диэлектриков. В результате был сделан большой прогресс в разработке диэлектрических материалов, которые могут быть использованы для изготовления на их основе высокодобротных СВЧ диэлектрических резонаторов [1—12].

Высокостабильные СВЧ диэлектрики должны иметь низкие диэлектрические потери в диапазоне частот 10^9 — 10^{11} Гц. Известно, что незначительный вклад в величину диэлектрических потерь в этом частотном диапазоне могут давать только оптический и инфракрасный механизм поляризации [13]. Высокостабильные СВЧ диэлектрики на основе оксидных систем также характеризуются повышенным значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 10$). Повышенные значения диэлектрической проницаемости в таких материалах объясняются тем, что в их структуре присутствуют кислородные октаэдры (тетраэдры), в нутрии которых находятся

высокополяризуемые ионы (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , и т. д.). Кислородные октаэдры (тетраэдры) с высокополяризуемым ионом внутри дают значительный вклад в инфракрасную (решеточную) поляризацию и относительно незначительный вклад в величину диэлектрических потерь [13]. Этот механизм связан со смещением катионной и анионной подрешеток в электрическом поле, что возможно только в кристаллах со значительным вкладом ионной связи. Большая величина инфракрасной поляризации часто обусловлена наличием в кристалле мягкой моды, частота которой зависит от температуры.

В последнее время большое усилие было направлено на достижение микроминиатюризации СВЧ компонентов и устройств, используя пассивную интеграцию, т. е. интегрирование пассивных компонентов, таких как конденсаторы, резисторы, катушки индуктивности, линейные резонаторы на подложке интегральных схем. Пассивная интеграция приводит к разработке керамических многокомпонентных модулей (КММ). Используя многослойную технологию, разрабатывают модули, которые должны спекаться при достаточно низкой температуре [14—16]. Сегодня КММ часто используют для относительно простых СВЧ компонентов: линий задержки, полосовых фильтров, дуплексеров, изоляторов. В настоящее время имеет место тенденция на усложнение модулей. Ожидается, что многокомпонентные модули и керамические мультичисловые модули в конечном итоге сольются в один.

Выбор технологии получения СВЧ диэлектриков должен обеспечивать высокую химическую однородность и получение точного заданного состава. Низкая химическая однородность приводит к повышению диэлектрических потерь, а отклонение от заданного состава (даже незначительные) существенно влияет на температурную стабильность электрофизических свойств. Кроме того, метод синтеза должен обеспечивать значительную производительность и быть относительно дешевым. Поэтому при синтезе и производстве керамических СВЧ диэлектриков часто применяют метод твердофазного синтеза и осаждение из растворов. Каждый из этих методов имеет преимущества и недостатки.

2.1. Твердофазный синтез СВЧ диэлектриков

При синтезе СВЧ диэлектриков наиболее часто применяют широко распространенный метод твердофазного синтеза [17]. В качестве исходных реагентов используют оксиды или соли необходимых элементов. Качество исходных компонентов существенно влияет на свойства СВЧ диэлектриков, особенно на величину диэлектрических потерь. Метод твердофазного синтеза включает много этапов, например, взвешивание исходных компонентов в необходимых соотношениях. Следующий этап — смешивание в водной или спиртовой среде. Для этого применяются различные технологические оборудование (шаровые мельницы, вибропомол, планетарные мельницы и т. д.). Особое внимание необходимо уделять тому, чтобы в реагенты не попали технологические примеси (от мелющих тел и поверхности мелющего оборудования). После сушки проводят термообработку (первая термообработка) при высокой температуре. Величина температуры выбирается из условия, достаточного для образования кристаллической структуры. Однако температура синтеза не должна быть очень высокой, поскольку синтезированный порошок может потерять активность и не позволит получить высокую плотность керамики при окончательном спекании. После синтеза используют помол в водной или спиртовой среде, сушку, введение пластификатора и формирование заготовок. Температуру окончательного обжига (вторая термообработка) выбирают из условия получения высокоплотной керамики с высоким уровнем свойств. Температура второй термообработки всегда выше температуры первой. Следует отметить, что применительно к конкретному материалу, метод твердофазного синтеза может содержать ряд особенностей. Поскольку образование сложных оксидных систем, которыми являются СВЧ диэлектрики, как правило, представляет собой многостадийный процесс, то возможно образование стабильных промежуточных фаз, которые могут в незначительных количествах присутствовать в конечном материале. Последнее может отрицательно влиять

на свойства СВЧ диэлектриков. Для предотвращения этого часто необходимо предварительно синтезировать промежуточные фазы, что может упростить процесс образования однофазного продукта, и тем самым улучшать свойства СВЧ диэлектриков. Некоторые особенности метода твердофазного синтеза применительно к конкретным составам будут рассмотрены в следующих главах, при описании различных типов СВЧ диэлектриков. Основным недостатком метода твердофазных реакций являться то, что он не может обеспечить химическую однородность СВЧ диэлектриков на молекулярном уровне, а также характеризуется высокими температурами синтеза и спекания. Химическая однородность в первую очередь может существенно влиять на величину диэлектрических потерь.

2.2. Осаждение из водных растворов

Химическую однородность на молекулярном уровне, а также понижение температуры синтеза и спекания, может обеспечить синтез из растворов. В настоящее время известны различные методы синтеза из растворов, например осаждение из водных растворов, осаждение из неводных растворов, золь-гель метод, синтез из микроэмульсий [18, 19].

Однако, наибольшее применение при синтезе из растворов СВЧ диэлектриков, нашел метод осаждения из водных растворов. Это объясняется относительной дешевизной по сравнению с другими методами синтеза из растворов, возможностью легко обеспечить синтез значительных количеств порошков требуемых составов. Однако метод осаждения из водных растворов содержит ряд недостатков. В частности, осадки часто плохо фильтруются и отмываются. Остатки продуктов реакции в плохо промытых осадках отрицательно влияют на свойства СВЧ диэлектриков [20]. Например, в табл. 2.1 показано влияние концентрации ионов NH_4^+ и Cl^- в осадке при синтезе $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ на электрофизические свойства. В качестве исходных реагентов

использовали водные растворы BaCl_2 , TiOCl_2 , а в качестве осадителя смесь водных растворов NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Таблица 2.1. Влияние условий промывки на электрофизические свойства $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$.

Объем промывных вод (л) из расчета на 1 кг сухого продукта	Концентрации ионов в осадке, масс. %		Плотность керамики, г/см ³	Электрофизические свойства керамики, $f = 10 \text{ ГГц}$	
	NH^{4+}	Cl^-		$\text{tg}\delta \cdot 10^4$	ϵ
без промывки	1,5	0,6	3,6	28	30
вода, 25	0,6	0,003	4,3	2	39
вода, 75	0,4	0,007	4,3	2	39
вода, 125	0,3	0,006	4,3	1,8	39
вода, 250	0,1	0,004	4,3	1,7	39
вода, 125 + спирт, 2,5	0,3	0,006	4,3	1,8	39

Как видно из табл. 2.1 в плохо отмытых осадках присутствуют значительные количества продуктов реакции (ионы NH^{4+} и Cl^-), которые отрицательно влияют на электрофизические свойства, особенно на величину диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Кроме того, для промывки осадков требуются значительные количества дистиллированной воды. После сушки и особенно после высокотемпературной обработки (синтез) часто могут образовываться твердые агломераты, которые требуют значительного помола. Это отрицательно сказывается на свойствах СВЧ диэлектриков. Поэтому важен поиск условий синтеза, которые позволили бы сократить время фильтрации и промывки, количество промывных вод, а также получить после промывки мягкие осадки, которые не требуют значительного помола.

Известно, что во время осаждения частицы образуют фрактальную структуру в осадке (массовые и поверхностные фракталы). В свою очередь процессы фрактальной агрегации зависят от условий синтеза [21, 22]. В качестве примера рассмотрим синтез прекурсора химического состава $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ который не является СВЧ диэлектриков, но включает

металлы часто используемые в СВЧ диэлектриках. Синтез проводили методами последовательного осаждения гидроксидов (ПОГ), совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и золь-гель (ЗГ) методом. В табл. 2.2 приведены характеристики исследованных образцов ксерогелей (ПОГ, СОГ, ЗГ).

Таблица 2.2. Свойства образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$, полученных при различных условиях

Образец	Ксерогели $(\text{ZrO}(\text{OH})_2)_{0.97} \cdot (\text{Y}(\text{OH})_3)_{0.03}$				Порошки $(\text{ZrO}_2)_{0.97} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$			Таблетки $(\text{ZrO}_2)_{0.97} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$
	$K_{\text{ф}} \text{осады}$ в, см/с	Содержание общей воды, %	Содержание воды, которая испаряется в процессе кристаллизации, %	Механическая прочность агломератов P_m , МПа	Размер зерен D , нм (МКР)	размер ОКР, нм	Параметры кристаллической решетки и a , Å	Плотность отпрессованной таблетки
ПОГ	$5,6 \cdot 10^{-5}$	34,6	0,5	0,4	12	13	5,1195	2,0
СОГ	$5,2 \cdot 10^{-6}$	36,3	1,5	20	11	9	5,1197	2,42
ЗГ	—	—	—	—	18	18	5,1152	2,97

Как видно из табл. 2.2 коэффициент фильтрации ($K_{\text{ф}}$) осадков ПОГ на порядок выше $K_{\text{ф}}$ осадков СОГ, а прочность агрегатов ксерогелей ПОГ (P_m) в 50 раз меньше P_m ксерогелей СОГ. Отожженные ксерогели (870 К/1ч) ПОГ, СОГ, ЗГ характеризуются однофазной кристаллической структурой типа флюорита (рис. 2.1) с практически одинаковыми параметрами (табл. 2.2).

В то же время они принципиально отличаются по склонности к агрегации (рис. 2.2). Прокаленные при 870 К/1ч осадки ПОГ характеризуются слабой агрегацией частиц с размером $d \approx 10$ нм, в то время как агрегация частиц прокаленных осадков СОГ и ЗГ существенно увеличивается и в дальнейшем требует значительного механического размола.

Для понимания процессов, которые протекают при синтезе из растворов, исследуют зависимости малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) воздушно-сухих осадков [23]. Это позволяет определить тип фракталов,

которые образуют наночастицы в процессе осаждения и количество уровней фрактальной структуры.

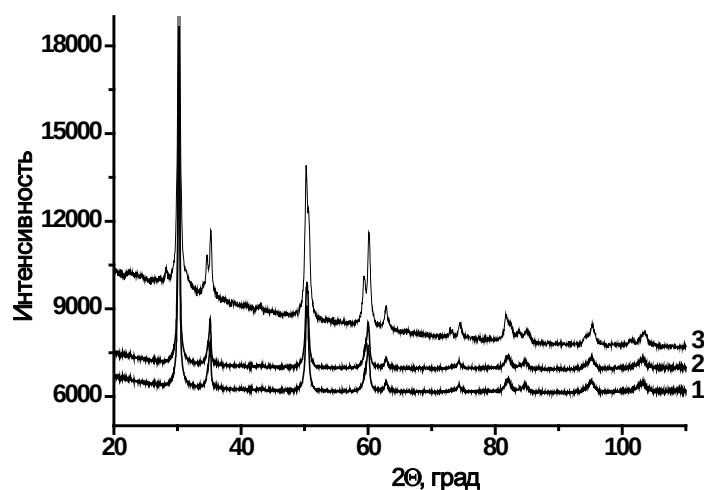


Рис. 2.1. Дифрактограммы отожженных образцов при $T = 870 \text{ K}/1\text{год}$, 1 — образец ПОГ; 2 — образец СОГ; 3 — образец ЗГ.

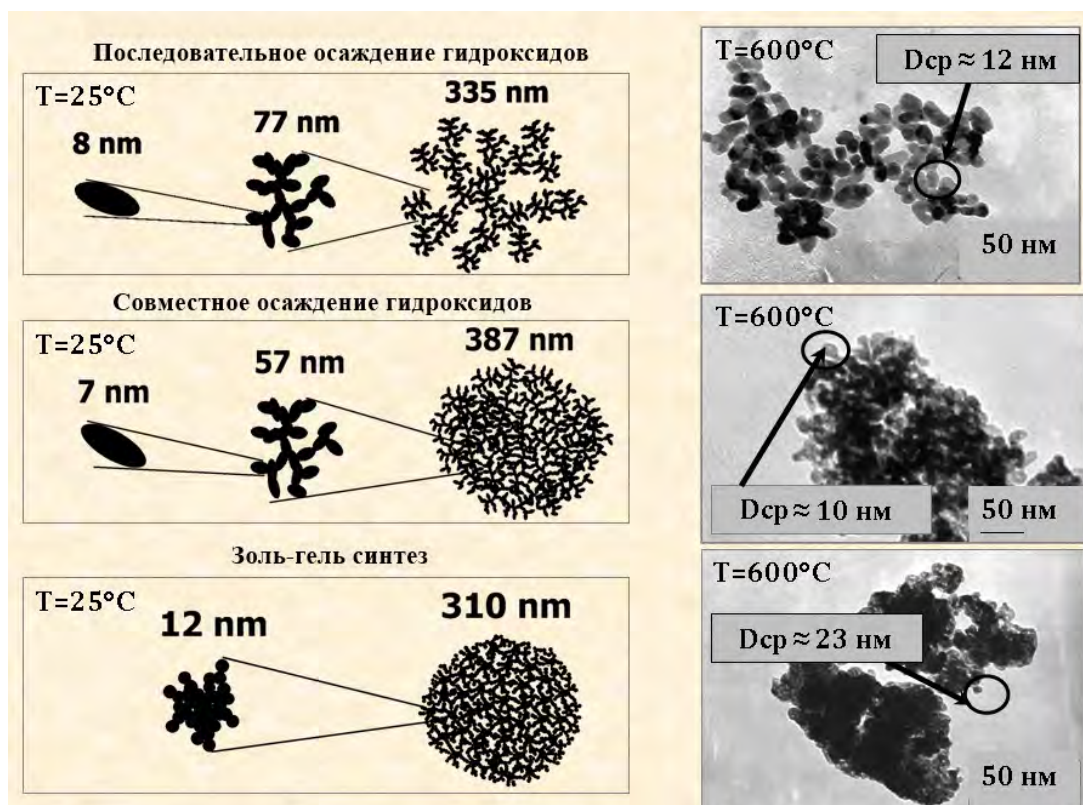


Рис. 2.2. Фрактальная структура и микрофотографии осадков системы $(\text{ZrO}_2)_{0.97} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$, синтезированные методами последовательного осаждения гидроксидов (ПОГ), совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и золь-гель (ЗГ) методом.

На рис. 2.3 а, б, в представлены зависимости МУР воздушно-сухих образцов ПОГ, СОГ, и ЗГ соответственно, а на рис. 2.3 г, д, е — зависимости этих же образцов, после термообработки при температуре 870 К.

Результаты моделирования экспериментальных данных характеризуются тремя (для гидроксидов образцов ПОГ и СОГ) и двумя (для образцов ЗГ) линейными областями (отмечены отрезками прямых) над которыми указаны соответствующие значения наклонов. По величине угла наклона таких областей можно определить тип фрактальной агрегации для каждой области, а также фрактальную размерность.

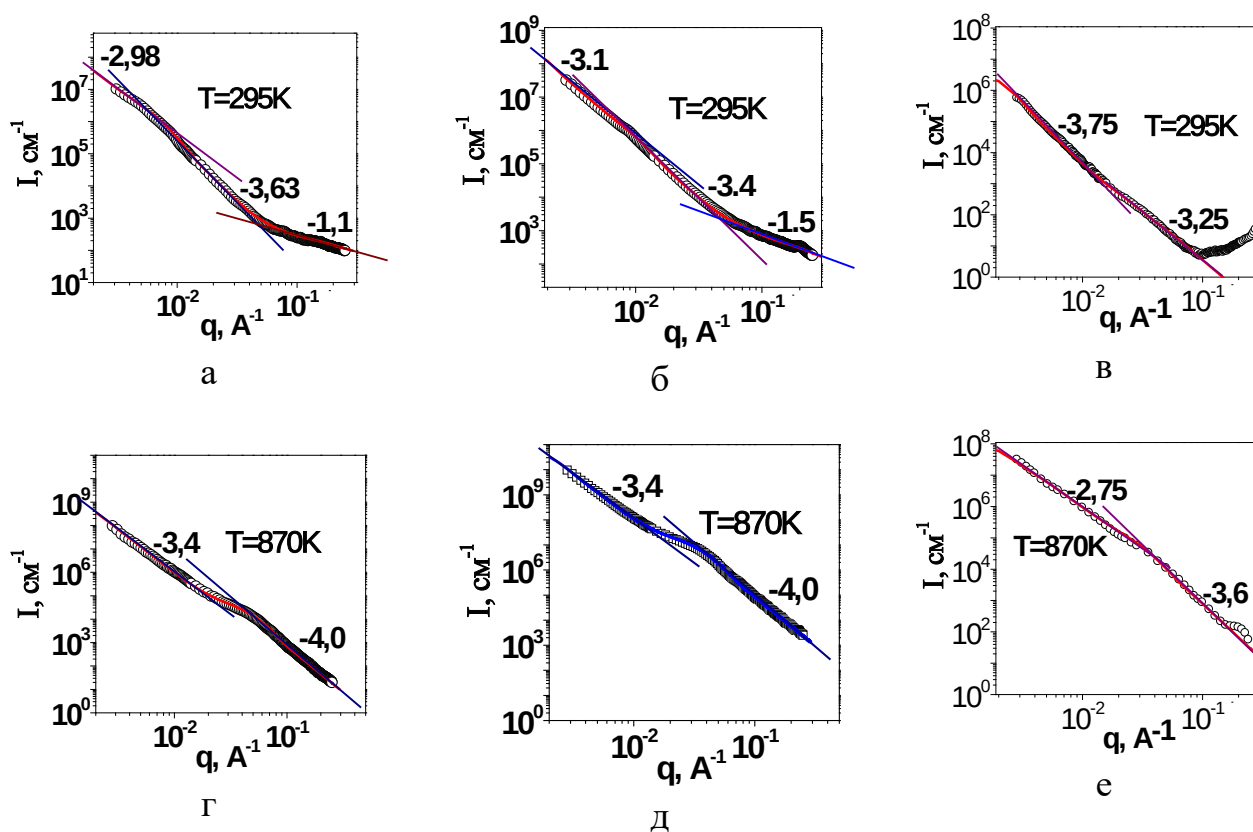


Рис. 2.3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей воздушно-сухих образцов ПОГ(а), СОГ(б) и ЗГ(в) ($T = 295 \text{ K}$) и отожженных образцов ПОГ(г), СОГ(д) и ЗГ(е) ($T = 870 \text{ K}$). I — интенсивность, q — волновой вектор.

Наиболее простыми в дисперсных системах типами фрактальной агрегации являются массовые (объемные) и поверхностные фракталы (рис. 2.4) [24].

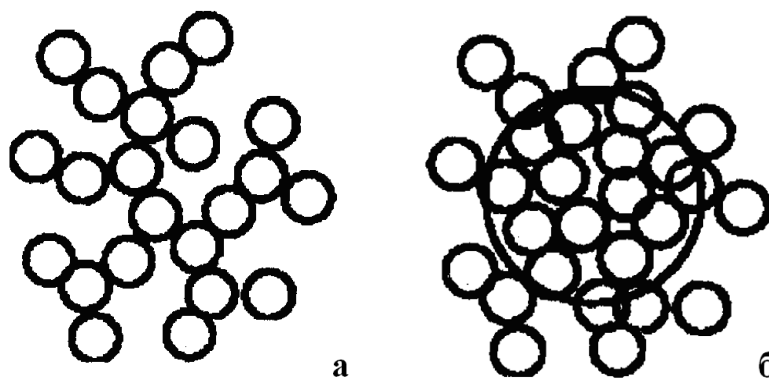


Рис. 2.4. Схематичне зображення масово-фрактального (а) та поверхнево-фрактального агрегатів [23].

Из приведенных результатов (рис. 2.3, табл. 2.2) видно, что ксерогели ПОГ и СОГ на нижнем уровне агрегации (область максимальных значений q , и соответственно, максимальные значения размеров) характеризуются наличием массовых фракталов (первичные частицы фрактального объекта) с радиусом вращения $R_g = 3,0$ и $2,5$ нм и фрактальной размерностью $D = 1,1$ и $1,5$ соответственно. Изменение наклон кривых МУР (рис. 2.3 а, б) и увеличение фрактальной размерности указывают на то, что первичные частицы агрегируются в поверхностные фракталы большего размера ($d = 77$ для ПОГ и 57 нм для СОГ). Поверхностные фракталы образуют на более высоком (третьем) структурном уровне массовые фракталы для ПОГ и поверхностные фракталы для образцов СОГ со средними значениями диаметров $d = 335$ нм и 387 нм, соответственно.

Последовательность типов фрактальной агрегации ксерогелей (начиная с нижнего уровня) имеет вид $M \rightarrow S \rightarrow M$, $M \rightarrow S \rightarrow S$, и $S \rightarrow S$ соответственно для образцов ПОГ, СОГ и ЗГ. Отличия в условиях синтеза сказываются на количестве уровней фрактальной агрегации и их типе. Такое различие связано с особенностями кинетики коагуляции золь гидроксидов (ПОГ, СОГ) и полимерных органо-неорганических комплексов (ЗГ) циркония, что зависит от природы дисперсионной среды, концентрации дисперсионной фазы,

сольватной оболочки, двойного электрического шара. Влияние условий осаждения гидроксидов (ПОГ и СОГ) на тип фрактальной агрегации отмечается на третьем структурном уровне. При совместном осаждении (СОГ) вместо массово-фрактальных агломератов, которые характерны для последовательного осаждения гидроксидов (ПОГ), на третьем структурном уровне образуются поверхностно фрактальные агломераты с грубой поверхностью ($D = 2,7$). Учитывая особенности структуры массовых и поверхностных фракталов [24] становится понятным, почему коэффициент фильтрации (K_{ϕ}) образцов ПОГ на порядок выше K_{ϕ} образцов СОГ (табл. 2.2). Осадки с массово-фрактальной агрегацией имеют разветвленную структуру во всем объеме, поэтому вода легко проходит через слой осадка с большой скоростью. Следует отметить также отрицательное влияние степени гидратации осадков на их фильтрацию. Большее содержание воды в осадках СОГ по сравнению с осадками ПОГ способствуют ухудшению фильтрации и отмывки [25]. Следует отметить, что ксерогели ПОГ по сравнению с ксерогелями СОГ характеризуются слабыми связями между частицами. Это приводит к образованию мягких осадков после сушки и прокаливании ксерогелей ПОГ при высокой температуре.

Таким образом, на примере частично стабилизированного оксида циркония, видно, что отличия в методах синтеза влияют на наноструктуру ксерогелей, а именно, на количество уровней фрактальной агрегации (три в гидроксидных осадках и два — в золь-гель), а также в последовательности типов фракталов. Последнее влияет как на скорость фильтрации и отмывок, так и на образование мягких осадков.

Данный подход был использован для синтеза различных СВЧ материалов, в том числе твердых растворов на основе $\text{CaTiO}_3\text{--LaAlO}_3$ (АЛТК), которые кристаллизуются в структуре перовскита и производятся в промышленных масштабах, в частности, совместным осаждением из водных растворов. Авторами [6] была разработана технология получения трудно растворимых соединений лантана, титана, алюминия, кальция методом совместного осаждения и их последующей прокалкой. Осаждение приводили

из водных растворов солей кальция, лантана, алюминия и TiOCl_2 . В качестве осадителя использовалась смесь водных растворов NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Это позволило снизить температуру синтеза твердых растворов на 670—770 К, получить непрерывный ряд твердых растворов $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ уже при 970—1470 К (в зависимости от содержания LaAlO_3 , а также существенно улучшить электрофизические свойства: уменьшить тангенс угла диэлектрических потерь, улучшить термостабильность диэлектрической проницаемости).

Однако для данного метода характерно ряд недостатков: осадки плохо фильтруются и отмываются, на отмывку требуется значительное количество промывных вод. В условиях промышленного производства осадки совсем не отмывались из-за длительности процесса. В этом случае при прокалке наблюдались значительные выбросы в атмосферу хлористого аммония, что отрицательно влияет на окружающую среду. Кроме того, в процессе прокалки образуются твердые агломераты, требующие значительного механического размола.

С целью улучшения технологии синтеза $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ из водных растворов было исследовано влияние условий синтеза на технологические параметры осадка. Для этого систему разделяли на части, последовательное применение к которым метода последовательного осаждения позволил бы улучшить структуру осадка. Как и раньше [6] при осаждении использовали смеси водных растворов NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Разделение проводили двумя способами: первый способ – на первой стадии осаждали гидроксид титана, на второй остальные компоненты; второй способ — на первой стадии осаждали совместно титан и алюминий, на второй — остальные компоненты.

Проведенные исследования показали, что при ступенчатом осаждении полное разложение карбонатов происходит до 1170 К, в то время как при осаждении в одну стадию — до 1270 К. Однако продукт, полученный в одну стадию, становится однофазным, при более низкой температуре. Если сравнивать результаты кристаллохимического анализа материалов АЛТК, полученных различными методами (совместное осаждение и последовательное

осаждение), то, как и в случае $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$, отличий не наблюдается. В то же время продукт осаждения кальция, лантана, алюминия, титана (АЛТК), полученный последовательным осаждением, по сравнению с совместным осаждением, имеет следующие преимущества: скорость фильтрации и отмывки повышается в 5—10 раз; количество промывных вод уменьшается (в 3—4 раза) (табл. 2.3); после прокалики при высокой температуре образуется мягкий осадок, не требующий значительного механического размола.

Синтез СВЧ диэлектриков, используя осаждение из водных растворов, часто позволяет понизить диэлектрические потери и температуру синтеза и спекания, что является важным преимуществом по сравнению с методом твердофазного синтеза. Однако этот метод не позволяет строго контролировать стехиометрию сложных оксидных систем и, как следствие, это отрицательно сказывается на термостабильности диэлектрической проницаемости СВЧ диэлектриков. Для устранения этого недостатка используют дополнительные технологические операции, что существенно усложняет метод синтеза.

Таблица 2.3. Сравнительная оценка технологических параметров получения твердых растворов алюмината лантана-титана кальция (АЛТК) в полупромышленных условиях методом совместного осаждения и методом ступенчатого осаждения.

Метод получения	Метод совместного осаждения (по действующему регламенту)	Метод последовательного осаждения	
		Способ № 1	Способ № 2
Условия осаждения	Смесь растворов солей вливают в осадитель, pH = 8,5—8,8 (осадитель — аммиак и карбонат аммония).	В реактор одновременно подают TiOCl_2 и NH_4OH (1:1), pH = 3—4, затем одновременно сливают раствор нитратов Ca, La, Al и осадитель (карбонат аммония), pH = 8,7—8,8.	Одновременно сливаются растворы TiOCl_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и аммиак (1:1), pH = 5—5.5. затем одновременно сливают смесь нитратов La и Ca и карбонат аммония, pH = 8,7—8,8.
Время фильтрации при получении 12 кг готового продукта	20 часов	7 часов	1 час
Время отмывки до отсутствия хлоридов	130 часов	55 часов	53 часа
Объем воды на промывку	5000 м ³	1250 м ³	1800 м ³

Примечание: Испытание проводили на опытном заводе НПО Реактив электрон, г. Донецк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S. X. Preparation, microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.40-0.60$) ceramics / S. X. Zhang, J. B. Li, J. Cao [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 16. – P. 2931–2936.
2. Park Y. H. Effect of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ addition on microwave properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramics / Y. H. Park, J. M. Ryu, M. Y. Shin [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 11. – P. 2541–2546.
3. O'Bryan H. M. Preparation of $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ by solid state reaction / H. M. O'Bryan, J. Thomson // J. Amer. Ceram. Soc. – 1975. – V. 58, N 9-10. – P. 454–455.
4. Mhaisalker S. G. Microwave dielectric properties of doped BaTi_4O_9 / S. G. Mhaisalker, D. W. Readey, S. A. Akbar // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, N 8. – P. 1894–1898.
5. Belous A. G. The homogeneity range and the microwave dielectric properties of the $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ceramics / A. G. Belous, O. V. Ovchar, M. Macek-Krzmanec [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26, N 16. – P. 3733–3739.
6. Лимарь Т. Ф. Образование твердых растворов в системе $\text{LaAlO}_3\text{--CaTiO}_3$ и их электрофизические свойства / Т. Ф. Лимарь, Т. П. Майдукова, Л. П. Мудролюбова [и др.] // Изв. ФТ СССР. Сер. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5, № 10. – С. 1773–1775.
7. Moon J. H. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $(\text{Ca},\text{La})(\text{Ti},\text{Al})\text{O}_3$ ceramics / J. H. Moon, H. M. Jung, H. S. Park [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38, N 12A. – P. 6821–6827.
8. Мудролюбова Л. П. Исследование физико-химических свойств образцов системы $\text{BaTiO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{:}3\text{ TiO}_2$ / Л.П. Мудролюбова, Б.А. Ротенберг, Н.Ф. Картенко [и др.] // Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 684–686.
9. Ohsato H. Formation of solid solutions of new tungsten bronze type microwave dielectric compounds $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ $0 < x < 1$) / H. Ohsato, T. Ohhashi, S. Nishigaki [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32, N 9B. – P. 4323–4326.

10. Belous A. G. MW ceramic dielectrics based on the systems $\text{BaO} - (\text{Nd}, \text{Sm})_2 - \text{TiO}_2$ / A. G. Belous, O. V. Ovchar // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19, N 6-7. – P. 1119–1122.
11. Davies P. K. Effect of ordering induced domain boundaries of low loss $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{--BaZrO}_3$ perovskite microwave dielectrics / P. K. Davies, J. Tong, T. Negas // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80, N 7. – P. 1727–1740.
12. Belous A. Low-Loss Perovskite niobates $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$: Composition, Structure and Microwave Dielectric Properties / A. Belous, O. Ovchar, O. Kramarenko [et al.] // Ferroelectrics. – 2009. – V. 387, N 1. – P. 36–45.
13. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко. – К. : Вища школа, 1980. – 397 с.
14. Valant M. Chemical Compatibility Between Silver Electrodes and Low-Firing Binary-Oxide Compounds: Conceptual Study / M. Valant, D. Suvorov // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 11. – P. 1727–1740.
15. Valant M. Processing and dielectric properties of sillenite compounds $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{B}_{1/2}, \text{P}_{1/2}$) // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84, N 12. – P. 2900–2904.
16. Jantunen H. A novel low temperature co-firing ceramic (LTCC) material for telecommunication devices. Ph.D. Thesis, Department of Electrical Engineering / Jantunen Heli. – University of Oulu, 2001. – 48 p.
17. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – М. : Энергия, 1976. – 336 с.
18. Cushing B. L. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles / B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor // Chem. Rev. – 2004. – V. 105, N 7. – P. 3894–3946.
19. Jolivet J. Metal Oxide Chemistry and Synthesis / J. Jolivet, M. Henry, J. Livage. – Chichester, England : John Wiley and Sons, Ltd, 2000. – 321 p.
20. Белоус А. Г. Синтез, строение и свойства гетерозамещенных оксидов на основе элементов III – V групп: дисс. доктора хим. наук : 02.00.01 / Белоус Анатолий Григорьевич. – К., 1991. – 327 с.

21. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю. Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 731–763.
22. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях / В. И. Ролдугин // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 123–156.
23. Beaucage G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering / G. Beaucage // J. Appl. Crystallogr. – 1995. – V. 28. – P. 717–728.
24. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. (Ч. II) / [Шпак А. П., Шилова О. А., Шилов В. В., Куницкий Ю. А.]. – К. : Изд. Нац. Акад. Наук Украины, 2004. – 112 с.
25. Белоус А. Влияние условий синтеза на процесс формирования диоксида циркония, стабилизированного итрием / А. Белоус, Е. Пашкова, А. Макаренко [и др.] // Неорг. Матер. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1469–1474.

СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ BaO–TiO₂

В системе BaO–TiO₂ в обогащенной титаном области (> 50% TiO₂), образуется ряд соединений, которые в радиочастотном диапазоне характеризуются низкими диэлектрическими потерями, относительно высокой проницаемостью [1—6]. В 1947 г. впервые авторы [1, 2] синтезировали материалы, которые содержали 83,3 мол. % TiO₂ и характеризовались низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$) на 1 МГц и проницаемостью $\epsilon \sim 37$. Позже ряд авторов [3—6] исследовали материал, который содержал 80 мол. % TiO₂. Первая диаграмма фазовых равновесий в системе BaO–TiO₂ была опубликована в работе [7]. Эти данные указывали на существование соединений Ba₂TiO₄, BaTiO₃, BaTi₂O₅, BaTi₃O₇, BaTi₄O₉. Была определена их кристаллическая структура Ba₂TiO₄ [8], BaTiO₃ [9, 10], BaTi₂O₅ [11], BaTi₄O₉ [12]. В более поздних исследованиях [3] указывалось на существование соединений Ba₂Ti₉O₂₀ и Ba₂Ti₅O₁₂ и ставилось под сомнение существование BaTi₂O₅. Авторы [3] сообщали, что соединения Ba₂Ti₉O₂₀ и Ba₂Ti₅O₁₂ образуются только в присутствии малых количеств SnO₂ и ZrO₂. На рис. 3.1 показана фазовая диаграмма системы BaO–TiO₂ в области обогащенной TiO₂ [13]. В этой области существуют 4 стабильных соединения Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉ и Ba₂Ti₉O₂₀. Сообщалось о существовании нескольких метастабильных соединений, например BaTi₅O₁₁, BaTi₆O₁₃, BaTi₂O₅, которые образуются как промежуточные фазы твердофазных реакций [14]. В работах [15, 16] сообщалось о существовании соединений BaTi₅O₁₁ и BaTi₆O₁₃, которые могли образоваться в процессе синтеза BaTi₄O₉. Как показали дальнейшие исследования для использования в технике СВЧ наибольший интерес представляют соединения BaTi₅O₁₁ (BaO·5TiO₂), Ba₂Ti₉O₂₀ (BaO·4,5TiO₂), BaTi₄O₉ (BaO·4TiO₂), которые мы рассмотрим более детально. Кристаллографические параметры этих соединений приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Кристаллическая структура ряда соединений системы BaO–TiO₂

Состав	Структура	Z	Кристаллические параметры	Теоретическая плотность	Литература
BaTi ₅ O ₁₁	Моноклинная <i>P2/n</i>	4	$a = 7,67 \text{ \AA}$ $b = 14,02 \text{ \AA}$ $c = 7,52 \text{ \AA}$ $\beta = 98,55$	4,58 г/см ³	[17]
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀	Триклинная <i>PI</i>	4	$a = 7,47 \text{ \AA}$ $b = 14,081 \text{ \AA}$ $c = 14,344 \text{ \AA}$ $\alpha = 89,94$ $\beta = 98,55$ $\gamma = 84,45$	4,58 г/см ³	[3, 18]
BaTi ₄ O ₉	Орторомбическая <i>Pnmm</i>	2	$a = 14,54 \text{ \AA}$ $b = 3,797 \text{ \AA}$ $c = 6,294 \text{ \AA}$ $\beta = 98,55$	4,58 г/см ³	[7,12 ,19 ,20]

3.1. BaTi₅O₁₁

В работе [15] впервые было сообщено о существовании BaTi₅O₁₁, хотя однофазные материалы не были получены. Однофазный BaTi₅O₁₁ сложно используя метод твердофазных реакций [21, 22]. В тоже время однофазный BaTi₅O₁₁ был получен при использовании методов синтеза из растворов [23—26]. В работах [24, 27] однофазный BaTi₅O₁₁ синтезировали гидролизом этилатов титана и бария. Полученный осадок с соотношением Ti/Ba = 5 нагревали в интервале температур 700—1110 °С длительное время (до 2х недель), что приводило к образованию однофазного BaTi₅O₁₁. Для получения однофазного BaTi₅O₁₁ авторы [23] использовали цитратный метод, где в

качестве исходных реагентов брали растворы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и TiCl_4 . Однофазный продукт был получен после длительной термообработки при 700°C . Авторами [15] были получены монокристаллы $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ из расплава

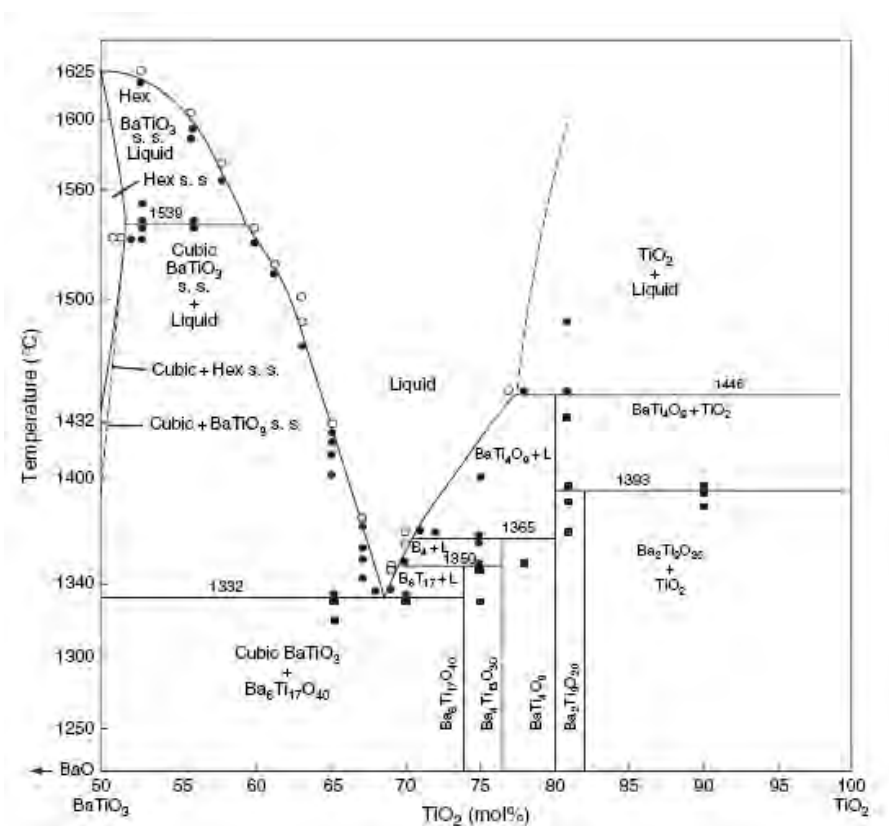


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма системы $\text{BaTiO}_3\text{--TiO}_2$ [13].

$\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$. Монокристалл имел моноклинную структуру с пространственной группой $P2/n$ (табл. 3.1). В табл. 3.2 приведены диэлектрические параметры керамики $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$.

Таблица 3.2. Диэлектрические свойства керамики $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$.

Химический состав	Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	ε_r	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/ $^\circ\text{C}$	Литература
$\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ (алкоксидный метод + горячее прессование)	1050/48 ч	41	46000	40	[22]
$\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ (алкоксидный метод)	1120/48ч	42	61100	39	[26]

3.2. Ba₂Ti₉O₂₀

Первое сообщение о получении Ba₂Ti₉O₂₀ было сделано авторами [3], которые использовали метод твердофазных реакций. Получить однофазные и плотные образцы Ba₂Ti₉O₂₀ сложно из-за существования термодинамически устойчивого BaTi₄O₉ близкого химического состава. Как следует из фазовой диаграммы (рис. 3.1) Ba₂Ti₉O₂₀ выше 1420 °С разлагается на BaTi₄O₉ и TiO₂. Незначительное отклонение от стехиометрии [28] или химическая неоднородность может приводить к образованию дополнительных фаз ниже 1420 °С. На количество примесных фаз сильное влияние оказывает температура синтеза [28, 29]. Положительное влияние на стабилизацию фазы Ba₂Ti₉O₂₀ оказывают малые количества примесей SnO₂, ZrO₂, TiO₂, BaSnO₃ [3, 30—35]. Однофазный Ba₂Ti₉O₂₀ также получали, используя синтез из растворов [34, 36—41].

В работе [22] сообщалось, что Ba₂Ti₉O₂₀ кристаллизуется в моноклинной структуре. Однако авторы [18] пришли к выводу, что структура соответствует триклинной сингонии с пространственной группой P1 (см. табл. 3.1). В работе [42] исследовался фазовый состав образцов, которые были закалены и медленно охлаждены Ba₂Ti₉O₂₀. Было показано, что микроструктура закаленных образцов была неоднородной. Следует отметить, что фазовый состав Ba₂Ti₉O₂₀ зависит от наличия примесей, температуры и продолжительности синтеза и спекания, соотношения Ba/Ti, скорости охлаждения. Это существенно осложняет приготовление однофазной, высокоплотной керамики Ba₂Ti₉O₂₀.

Диэлектрические свойства Ba₂Ti₉O₂₀ в СВЧ диапазоне, полученного методом твердофазных реакций, изучалось во многих работах [29, 32, 43]. Эти данные отличались высокой термостабильностью свойств: $\varepsilon = 39$; $Q \cdot f = 32000$ ГГц; $\tau_f \sim 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Было показано [44], что использование в качестве исходных BaTi₄O₉ и TiO₂ позволяет повысить добротность, например, $\varepsilon = 39$; $Q \cdot f = 42000$ ГГц; $\tau_f \sim 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

Повышение плотности керамики и малый размер зерен (около 2—3 мкм) положительно влияет на величину $Q \cdot f$. Интересные данные были получены при обработке синтезированного порошка в растворе азотной кислоты (HNO_3) [28]. Из обработанного кислотой порошка приготавливали керамику при 1350—1400 °С, которая отличалась высокой добротностью. Это объяснялось тем, что при кислотной обработке растворялись дополнительные примесные фазы ($\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, BaTi_2O_5), которые вносили дополнительный вклад в диэлектрические потери. Положительное влияние на величину добротности оказывают небольшие концентрации марганца. Было показано [45], что окунание синтезированного порошка в раствор сульфата марганца позволяет получить величину добротности $Q \cdot f \approx 46000$, когда в спеченной керамике присутствовал 1 мол. % Mn. Положительное влияние марганца на величину $Q \cdot f$ объяснялось тем [45], что это предотвращает частичный переход Ti^{4+} в Ti^{3+} в процессе спекания керамики при высокой температуре. Показано [46], что величина $Q \cdot f$ $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ аномально уменьшается (на 10—15 %) в интервале температур от –60 до 25 °С, независимо от частоты измерений и чистоты исходных реагентов. Предполагалось [46], что эта аномалия связана с диффузным переходом из триклинной фазы, которая характеризуется пространственной группой $\text{P}\bar{1}$ в триклинную с пространственной группой $\text{P}1$. Эта инверсия симметрии может продуцировать слабый сегнетоэлектрический эффект, который приведет к уменьшению добротности.

Электрофизические свойства диэлектрических материалов на основе $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Диэлектрические свойства керамики на основе $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$.

Химический состав	Температура спекания, °C	ϵ_r	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/°C	Литература
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	1350/3ч	39	32000	2	[29, 32, 43, 44]
Взаимодействие BaTi_4O_9 и TiO_2	1390	39	42000	5	[44]
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ + 2,5 мол. % Nb_2O_5	1350/3ч	40	28000	20	[47]
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ + 1,64 мол.% SnO_2	1390/6ч в O_2	39,3	41700	2,1	[31, 48]
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ (золь-гель метод)	1275/3ч	38,3	33000	6,5	[49]
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ + 5 вес.% B_2O_3	1200	36,5	40200	38	[50]

3.3. BaTi_4O_9 .

О синтезе фазы BaTi_4O_9 впервые сообщалось авторами [7, 51]. При синтезе BaTi_4O_9 методом твердофазных реакций обычно используют в качестве исходных реагентов BaCO_3 и TiO_2 [52, 53]. При 1200 °C образуются дополнительные фазы $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, BaTi_2O_5 . Однофазный BaTi_4O_9 образуется выше 1350 °C [28, 30]. BaTi_4O_9 плавится инконгруэнтно выше 1428 °C, образуя TiO_2 и жидкую фазу [7, 13, 21, 17, 42].

BaTi_4O_9 также синтезировали из растворов, используя различные исходные реагенты [23, 24, 36, 54—57].

Следует отметить, что осаждение из растворов не всегда позволяет получить высокий уровень свойств как BaTi_4O_9 и $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Например, использование водного раствора аммиака в качестве осадителя [58] не позволяет получить однофазные материалы, из-за растворимости гидроксида бария. Поэтому в работах [59, 60] осаждение проводили смесью растворов аммиака и углекислого аммония. Объем и концентрацию раствора-осадителя,

необходимые для достижения полноты осаждения всех компонентов, устанавливали потенциометрически. Для сравнения исследовали также порошки, синтезированные по окисной технологии из смеси BaCO_3 и TiO_2 . Было показано (табл. 3.4), что при совместном осаждении компонентов удается получить однофазные продукты BaTi_4O_9 и $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ при 1200°C . Аналогично происходит взаимодействие в системах при раздельном и дробном осаждении. BaTi_4O_9 по твердофазному синтезу получается при более высокой температуре (1300°C), а в случае $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ образуется многокомпонентная система, устойчивая до 1400°C .

Таблица 3.4. Влияние температуры обжига и способа получения на фазовый состав BaTi_4O_9 и $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. ($\tau = 3\text{ч}$).

Температура обжига, $^\circ\text{C}$	Гидроокисная технология (совместное осаждение)		Окисная технология	
	BaTi_4O_9	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	BaTi_4O_9	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$
900	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , TiO_2 .	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , X^*	BaTiO_3 , TiO_2	BaTiO_3 , TiO_2
1000	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , TiO_2	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , X^*	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , TiO_2 .	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , TiO_2 .
1100	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, TiO_2	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , X^*	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, TiO_2	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, TiO_2
1200	BaTi_4O_9	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	BaTi_4O_9 , BaTiO_3 , TiO_2 .	BaTi_4O_9 , TiO_2
1300	BaTi_4O_9	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	BaTi_4O_9	BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, TiO_2
1350	BaTi_4O_9	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	BaTi_4O_9	BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, TiO_2
1400	BaTi_4O_9	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	BaTi_4O_9	BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, TiO_2

X^* — нерасшифрованная фаза.

Изучение влияния условий промывки осадка при использовании метода соосаждения из растворов на электрофизические свойства $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ показало (глава 2, табл. 2.1), что в случае неотмытого осадка значительно понижается величина диэлектрической проницаемости ϵ и растут диэлектрические потери $\text{tg}\delta$. Увеличение количества промывных вод (от 1 до 10 л на 40 г готового продукта) не влияет на плотность керамики и на величину диэлектрической проницаемости. Наличие ионов Cl^- и NH_3^+ в осадке значительно уменьшает величину диэлектрических потерь.

Были получены монокристаллы BaTi_4O_9 [12, 61—63]. Они имели орторомбическую структуру, пространственную группу $Pn\bar{m}n$ (табл. 3.2). BaTi_4O_9 изоструктурный с KTi_3NbO_9 [63].

Впервые, сообщение о возможности использования BaTi_4O_9 для изготовления СВЧ диэлектрических резонаторов, было сделано авторами [6]. BaTi_4O_9 характеризуется высоким уровнем диэлектрических свойств в СВЧ диапазоне: $\epsilon \sim 37$; $Q \cdot f \sim 22700$ ГГц; $\tau_f = 15$ ppm/°C. Было показано, что добавки Mn, Sn, Pb существенно понижают величину $Q \cdot f$, в то время как легирование Zr, Sr, Ca приводит к увеличению $Q \cdot f$ [52]. Авторами [64, 65] изучалось влияние добавки WO_3 на фазовый состав и диэлектрические свойства BaTi_4O_9 и $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. С этой целью исследовалась система $\text{BaO} \cdot x\text{TiO}_2 \cdot (1+x)y\text{WO}_3$, где $x = 4$ или 4,5, а y изменялся от 0 до 0,04. Показано, что небольшие количества WO_3 существенно повышают значение Q и влияют на величину τ_f (рис. 3.2). Керамика $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot 0,1\text{WO}_3$ характеризовалась следующими диэлектрическими свойствами: ($\epsilon \sim 35$; $Q = 8400$ на 6 ГГц; $\tau_f \sim 0$ ppm/°C).

Это объяснялось тем, что образовывалась дополнительная фаза BaWO_4 , которая характеризовалась высокой добротностью и противоположным по знаку τ_f ($\epsilon = 82$; $Q \cdot f = 18000$ ГГц; $\tau_f = -33$ ppm/°C) по отношению к BaTi_4O_9 . Добавка $\text{Ta}_2\text{O}_5 < 1$ мол. % в BaTi_4O_9 приводила к повышению $Q \cdot f$, поскольку это приводило к уменьшению кислородных вакансий, которые образовывались из-

за присутствия в исходных реагентах, даже высокой чистоты, незначительных примесей Fe_2O_3 .

Положительное влияние оксида цинка на термостабильность электрофизических свойств BaTi_4O_9 впервые было показано авторами [66]. Причина этого заключалась в том, что при добавлении оксида цинка образуется дополнительная фаза $\text{Ba}_3\text{Zn}_7\text{Ti}_{12}\text{O}_{34}$, которая имеет величину τ_f , которая отличается по знаку от BaTi_4O_9 , что приводит к эффекту объемной термокомпенсации [39]. Позже были получены патенты [67, 68], которые, фактически, были повторением результатов авторов [66]. Однако химический состав фазы $\text{Ba}_3\text{Zn}_7\text{Ti}_{12}\text{O}_{34}$, который возникал при добавлении оксида цинка [39], не согласовывался с фазовой диаграммой тройной системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, описанной в работе [69]. Кроме того, было показано [70], что в ряде случаев добавление цинка может не только улучшать термостабильность

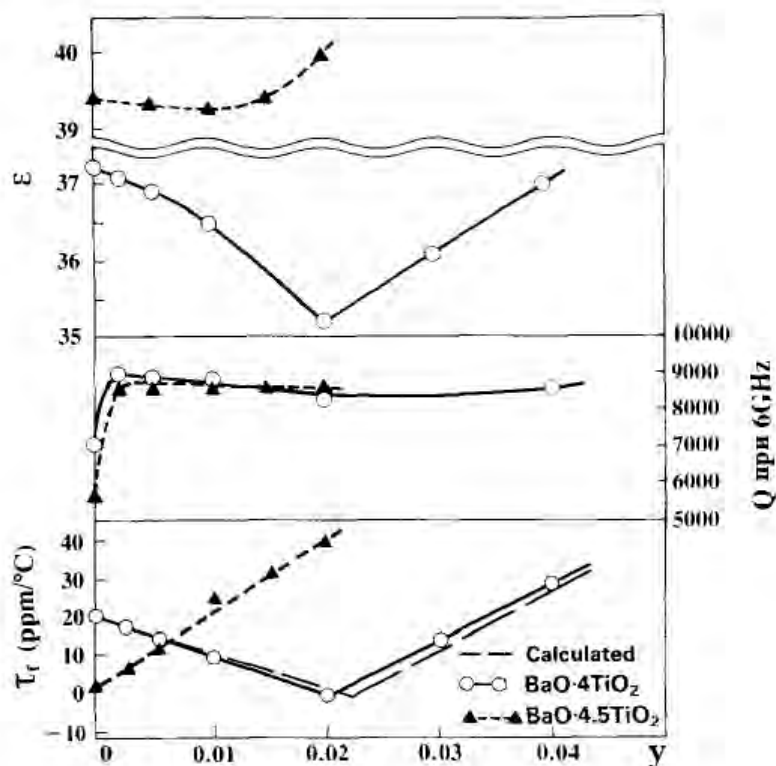


Рис. 3.2. Влияние на диэлектрические свойства керамики $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot 5y\text{WO}_3$ и $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot 5.5y\text{WO}_3$ добавки WO_3 .

электрофизических свойств, но и приводить к повышению добротности. По этому авторами [70] проведено детальное исследование химического состава и свойств дополнительной фазы, которая образуется при добавлении оксида цинка в тетратитанат бария. Было показано, что химический состав образующейся фазы соответствовал $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, что согласовывалось с фазовой диаграммой тройной системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$. Установлено, что нестехиометрия в катионных подрешетках дополнительной фазы $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ существенно влияет на величину ее добротности. Например, для состава $\text{BaZn}_{1.95}\text{Ti}_4\text{O}_{10.95}$, была достигнута добротность ($Q \cdot f$) около 110000 ГГц при 10 ГГц. Поэтому улучшение термостабильности свойств и повышение $Q \cdot f$ в BaTi_4O_9 при добавлении оксида цинка связано с образованием дополнительной фазы $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, которая имеет другой знак τ_f по отношению к BaTi_4O_9 и при частичном испарении цинка может привести к значительному повышению $Q \cdot f$ ($\sim 70000-75000$) из-за высокой добротности дополнительной фазы. Электрофизические свойства материалов на основе BaTi_4O_9 в диапазоне СВЧ приведены в табл. 3.5.

Таким образом, в системе $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ в обогащенной титаном области ($> 50\% \text{ TiO}_2$) образуется ряд соединений. Некоторые из них ($\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, BaTi_4O_9) характеризуются высоким уровнем свойств в СВЧ диапазоне. Как показали исследования, однофазную с высокой плотностью керамику $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ получить достаточно сложно. Также имеются технологические проблемы при получении однофазного $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ с высоким уровнем свойств. Относительно легче получить керамику на основе BaTi_4O_9 . Однако он имеет худшую температурную стабильность свойств по сравнению с $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Показано, что добавление ряда примесей к BaTi_4O_9 таких как ZnO , WO_3 , BaWO_4 приводит к улучшению термостабильности свойств, а в ряде случаев и к повышению добротности.

Таблица 3.5. Диэлектрические свойства материалов на основе BaTi₄O₉.

Состав	Температура спекания, °C	ϵ_r	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/°C	Литература
BaTi ₄ O ₉	1300/2ч в O ₂	37	22700	15	[52]
BaTi ₄ O ₉ + 5 мол. % Ca	1300/2ч в O ₂	37	28000	15	[52]
BaTi ₄ O ₉ + 2 мол. % Sr	1300/2ч в O ₂	38	24000	20	[52]
BaTi ₄ O ₉ + 6 мол. % Zr	1300/2ч на воздухе	37	28000	20	[52]
BaTi ₄ O ₉ + 2 мол. % BaWO ₄	1400/2ч в O ₂	35	50400	0	[64]
0.62BaTi ₄ O ₉ –0.35ZnO–0.3Ta ₂ O ₅ + 0,3 вес. % Mn	1280/2ч	35,4	48150	0,5	[46, 71]
0.62BaTi ₄ O ₉ –0.35ZnO–0.3Nb ₂ O ₅ + 0,3 вес. % Mn	1280/2ч	35,8	50760	1,1	[46, 71]
0.61BaTi ₄ O ₉ –0.36ZnO–0.3Nb ₂ O ₅ + 0,3 вес. % Mn	1280/2ч	35,8	50800	1,1	[71]
BaO–4TiO ₂ –0.1WO ₃	1400/2ч в O ₂	35	50400	–0,5	[64]
BaO–4TiO ₂ –xWO ₃ осаждение из растворов	1300/2ч на воздухе	36	73000	(–2 ÷ –3)	[27]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bunting L. N. Properties of barium strontium titanate dielectrics / L. N. Bunting, G. A. Shelton, A. S. Creamer // J. Am. Ceram. Soc. – 1947. – V. 30, N 6. – P. 114–125.
2. Shelton G. R. Properties of barium magnesium titanate dielectrics / G. R. Shelton, A. S. Creamer, E. N. Bunting // J. Am. Ceram. Soc. – 1948. – V. 31, N 7. – P. 205–212.

3. Jonker G. H. Ternary systems BaO–TiO₂–SnO₂ and BaO–TiO₂–ZrO₂ / G. H. Jonker, W. Kwestroo // J. Am. Ceram. Soc. – 1958. – V. 41, N 10. – P. 390–394.
4. Schwarzbach J. Contribution to the study of the system BaO–TiO₂ in the region of barium polytitanates / J. Schwarzbach, L. Plocek // Silik. – 1968. – V. 11. – P. 231–238.
5. Naumann J. Dielectric properties of compositions in the barium oxide-titanium dioxide system / J. Naumann, J. Plotner, K. Stellenberger J // Hermsdorfer Tech. Mitt. – 1970. – V. 10. – P. 947–950.
6. Masse D. J. New lowloss high k temperature compensated dielectric for microwave applications / D. J. Masse, R. A. Purcel, D. W. Readey [et al.] // Proc. IEEE. – 1971. – V. 59, N 11. – P. 1628–1629.
7. Rase D. E. Phase equilibria in the system BaO–TiO₂ / D. E. Rase, R. Roy // J. Am. Ceram. Soc. – 1955. – V. 38, N 3. – P. 102–113.
8. Bland J. A. The crystal structure of barium orthotitanate Ba₂TiO₄ / J. A. Bland // J. Acta Crystallogr. – 1961. – V. 14, N 8. – P. 875–887.
9. Megaw H. D. Temperature changes in the crystal structure of barium titanium oxide / H. D. Megaw // Proc. R. Soc. Ser. – 1947. – V. 189, N 1017. – P. 261–283.
10. Burbank R. D. The crystal structure of hexagonal barium titanate / R. D. Burbank, H. T. Evans // Acta Crystallogr. – 1948. – V. 1, N 6. – P. 330–336.
11. Harrison F. W. Unit cell and space group of BaO–4TiO₂ / F. W. Harrison // Acta Crystallogr. – 1956. – V. 9, N 2. – P. 198.
12. Lukaszewicz K. Crystal structure of barium tetratitanate BaO–4TiO₂ / K. Lukaszewicz // Roczn. Chem. – 1957. – V. 31, N 9. – P. 1111–1122.
13. Kirby K. W. Phase relations in the barium titanate-titanium oxide system / K. W. Kirby, B. A. Wechsler // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, N 8. – P. 1841–1847.
14. O'Bryan H. M. Preparation of BaTi₅O₁₁ by solid state reaction / H. M. O'Bryan, J. Thomson // J. Am. Ceram. Soc. – 1975. – V. 58, N 9-10. – P. 454–455.

15. Tillmanns E. Crystal structure of barium titanium oxide ($\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$) / E. Tillmanns // *Acta Crystallogr.* – 1996. – V. B 25, N 8. – P. 1444–1452.
16. Tillmanns E. Barium hexatitanate $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ / E. Tillmanns // *Cryst. Struct. Commun.* – 1972. – V. 1, N 1. – P. 1–4.
17. O'Bryan H. M. Phase equilibria in the TiO_2 -region of the system BaOTiO_2 / H. M. O'Bryan, J. Thomson // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1974. – V. 57, N 12. – P. 522–526.
18. Tillmanns E. Crystal structure of the microwave dielectric resonator $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ / E. Tillmanns, W. Hofmeister, W. H. Baur // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1983. – V. 66, N 4. – P. 268–271.
19. Guha J. Subsolidus equilibria in the system $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ / J. Guha // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1977. – V. 60, N 5-6. – P. 246–249.
20. O'Bryan H. M. Preparation and unit cell parameters of single crystals of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ / H. M. O'Bryan, W. H. Grodkiewicz, J. L. Bernstein // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1980. – V. 63, N 5-6. – P. 309–310.
21. Negas T. Subsolidus phase relations in the $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ system / T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 1974. – V. 9, N 3. – P. 297–307.
22. Fukui T. Effects of heating rate on sintering of alkoxide derived $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ powder / T. Fukui, C. Sakurai, M. Okayama // *J. Mater. Res.* – 1992. – V. 7, N 1. – P. 192–196.
23. Choy J.-H. Citrate route to ultrafine barium polytitanates with microwave dielectric properties / J.-H. Choy, Y.-S. Han, J.-T. Kim [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 1995. – V. 51, N 1. – P. 57–63.
24. Javadpour J. Raman spectroscopy of higher titanate phases in the $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ system / J. Javadpour, N. G. Eror // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – V. 71, N 4. – P. 206–213.

25. Tang X. G. Microwave dielectric properties of sol–gel derived BaTi_4O_9 and $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}:\text{B}_2\text{O}_3$ ceramics / X. G. Tang, J. Z. Liu, K. W. Kwok [et al.] // J. Electroceram. – 2005. – V. 14, N 2. – P. 119–122.
26. Fukui T. Effects of heating rate on sintering of alkoxide derived $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ powder / T. Fukui, C. Sakurai, M. Okayama // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 1. – P. 192–196.
27. Ritter J. J. Alkoxide precursor synthesis and characterization of phases in the barium titanium oxide system / J. J. Ritter, R. S. Roth., J. E. Blendell // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69, N 2. – P. 155–162.
28. O'Bryan H. M. Effects of chemical treatment on loss quality of microwave dielectric ceramics / H. M. O'Bryan, J. Thomson, J. K. Plourde // Ber. Dt. Keram. Ges. – 1978. – V. 55. – P. 348–351.
29. O'Bryan H. M. A new $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ compound with temperature-stable high permittivity and low microwave loss / H. M. O'Bryan, J. Thomson, J. K. Plourde // J. Am. Ceram. Soc. – 1974. – V. 57, N 10. – P. 450–453.
30. Lin W.-Y. Thermal processing and properties of BaTi_4O_9 and $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ dielectric resonators / W.-Y. Lin, R. A. Gerhardt, R. F. Speyer [et al.] // J. Mater. Sci. – 1999. – V. 34, N 12. – P. 3021–3025.
31. Lin W.-Y. Microwave properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ doped with zirconium and tin oxide / W.-Y. Lin, R. F. Speyer, W. S. Hackenberger [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82, N 5. – P. 1207–1211.
32. Wang S. F. Effects of additives on the microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ microwave ceramics / S. F. Wang, Y. F. Hsu, T.-H. Weng [et al.] // J. Mater. Res. – 2003. – V. 18, N 5. – P. 1179–1187.
33. German Patent 3238858. H01G4/12, H01P1/20, C04B35/468, H01P7/10, H01B3/12, C04B35/46. Dielektisches keramisches material / I. Naositi, Akita. – DE19823238858; 5 Mai 1983.
34. Wu J.-M. Factors affecting the formation of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ / J.-M. Wu, H.-W. Wang // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71, N 10. – P. 869–875.

35. Lin W.-Y. Dielectric properties of microstructure controlled $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ resonators / W.-Y. Lin, R. F. Speyer // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82, N 2. – P. 325–330.
36. Choy J. H. Microwave characteristics of BaO-TiO_2 ceramics prepared via a citrate route / J. H. Choy, Y. S. Han, J. H. Sohn [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – V. 78, N 5. – P. 1169–1172.
37. Lu H.-C. Sol-gel process for the preparation of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ and $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ / H.-C. Lu, L. E. Burkhart, G. L. Schrader // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 74, N 5. – P. 968–972.
38. Teoreanu I. Microwave processing of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ceramic / I. Teoreanu, E. Andronescu, A. Folea // *Ceram. Int.* – 1996. – V. 22, N 4. – P. 305–307.
39. Горников Ю.И. Влияние добавки оксида цинка на фазовый состав и диэлектрические свойства тетратитаната бария / Ю.И. Горников, А.Г. Белоус, З.Я. Макарова [и др.] // *Укр. хим. журн.* – 1984. – V. 50, N 12. – P. 1243–1244.
40. Virkar N. Synthesis and characterization of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ / N. Virkar, C. Chatterjee, A. Paul // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1988. – V. 7, N 2. – P. 179–181.
41. Chu L. W. Ultrafine $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ microwave dielectric materials synthesized by chemical process / L. W. Chu, G.-H. Hsiue, Y.-J. Chiang [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24, N 6. – P. 1781–1785.
42. O'Bryan H. M. $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ phase equilibria / H. M. O'Bryan, J. Thomson // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1983. – V. 66, N 1. – P. 66–68.
43. Plourde J. K. $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ as a microwave dielectric resonator / J. K. Plourde, D. F. Lim, H. M. O'Bryan [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1975. – V. 58, N 9-10. – P. 418–420.
44. Fang R.-T. Formation mechanism and sintering behaviour of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ / R.-T. Fang, J.-J. Shiue, S.-C. Liou // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 22, N 1. – P. 79–85.
45. Nomura S. Effect of Mn doping on the dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ceramics at microwave frequency / S. Nomura, K. Tomoya, K. Kaneta // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1983. – V. 22, N 7. – P. 1125–1128.

46. Negas T. BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀ based ceramics resurrected for modern microwave applications / T. Negas, G. Yeager, S. Bell [et al.] // Amer. Cer. Soc. Bull. – 1993. – V. 72. – P. 80–89.
47. Jaakola T. Preparation of Nd doped Ba₂Ti₉O₂₀ ceramics for use in microwave applications / T. Jaakola, J. Mottonan, A. Uusimäki [et al.] // Ceram. Int. – 1987. – V. 13, N 3. – P. 151–157.
48. Wang H. W. Effect of BaSnO₃ on the microwave dielectric properties of Ba₂Ti₉O₂₀ / H. W. Wang, M.-R. Chung // Mater. Chem. Phys. – 2002. – V. 77, N 3. – P. 853–859.
49. Yoon K. H. Formation of Ba₂Ti₉O₂₀ ceramics from EDTA gel derived powders / K. H. Yoon, J. B. Kim, E. S. Kim // J. Mater. Res. – 1996. – V. 11, N 8. – P. 1996–2001.
50. Huang C.-L. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of Ba₂Ti₉O₂₀ ceramics using glass additions / C.-L. Huang, M.-H. Weng, C.-T. Lion [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2000. – V. 35, N 14-15. – P. 2445–2456.
51. Stratton W. O. Phase diagram of the BaO–TiO₂ system / W. O. Stratton // J. Chem. Phys. – 1951. – V. 19, N 1. – P. 33–40.
52. Mhaisalkar S. G. Microwave dielectric properties of doped BaTi₄O₉ / S. G. Mhaisalkar, D. W. Readey, S. A. Akbar // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, N 8. – P. 1894–1898.
53. Mhaisalkar S. G. Processing and characterization of BaTi₄O₉ / S. G. Mhaisalkar, D. W. Readey, S. A. Akbar // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – V. 72, N 11. – P. 2154–2158.
54. Cernea M. Preparation of BaTi₄O₉ from oxalates / M. Cernea, E. Chirtop, D. Neacsu [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85, N 2. – P. 499–503.
55. Natarajan R. Synthesis of polytitanates by carbonate-gel precipitation route / R. Natarajan, S. Ansari, D. Krishnan [et al.] // Mater Res. Bull. – 2005. – V. 40, N 8. – P. 1408–1414.
56. Zhang Z. Combustion synthesis for BaTi₄O₉ and Pb_xBa_{1-x}Ti₄O₉ / Z. Zhang, P. K. Gallaher // J. Mater. Res. – 1996. – V. 11, N 1. – P. 162–168.

57. Li F. Synthesis and characterization of microwave dielectric BaTi₄O₉ ceramics via EDTA-citrate gel process / F. Li, L.-Q. Weng, G.-Y. Xu [et al.] // Mater. Lett. – 2005. – V. 59, N 23. – P. 2973–2976.
58. Савоськина А. И. О гидратированном метатитанате бария / А. И. Савоськина, Т. Ф. Лымарь, Н. Г. Кисель // Журн. Неорг. химии. – 1972. – Т. 17, № 9. – С. 2578–2579.
59. Макарова З. Я. Получение BaTi₄O₉ и Ba₂Ti₉O₂₀ методом осаждения из растворов и их диэлектрические свойства / З. Я. Макарова, А. Г. Белоус, Л. Г. Гаврилова [и др.] // Укр. Хим. Журн. – 1985. – Т. 51, № 5. – С. 454–456.
60. Белоус А. Г. Физико-химические исследования осадков гидрооксида титана и сложных титанатов / А. Г. Белоус, З. Я. Макарова, О. А. Шахаров [и др.] // Укр. Хим. Журн. – 1989. – Т. 55, № 1. – С. 11–15.
61. Hoffmeaister W. Refinement of barium tetratitanate BaTi₄O₉ and hexa barium-17 titanate Ba₆Ti₁₇O₄₀ / W. Hoffmeaister, E. Tillmanns, W. H. Buaer // Acta Crystallogr. – 1984. – V. C 40, N 9. – P. 1510–1512.
62. Tanaka I. Dielectric properties of BaTi₄O₉ single crystals / I. Tanaka, H. Kojima // J. Mater. Sci. – 1989. – V. 24, N 3. – P. 959–962.
63. Wadsley D. Alkali titanoniobates: Crystal structure of KTiNbO₅ and KTi₃NbO₉ / D. Wadsley // Acta Crystallogr. – 1964. – V. 17, N 6. – P. 623–628.
64. Nishigaki S. BaO–TiO₂–WO₃ microwave ceramics and crystalline BaWO₄ / S. Nishigaki, S. Yano, H. Kato [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71, N 1. – P. C11–C17.
65. Takada T. Effect of glass additions on BaO–TiO₂–WO₃ microwave ceramics / T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77, N 7. – P. 1909–1916.
66. А. с. 1021120 СССР, М. Кл.³ С 04 В 35/46. Шихта для изготовления термостабильного керамического диэлектрика / В. Г. Цыкалов, В. М. Пашков, В. П. Бовтун (СССР). – № 3286870; заявл. 04.05.81; опубл. 01.02.83.
67. US patent 5,272,122. BaO-xTiO₂ Dielectric Ceramic Composition / F. Mizuno, M. Sato; NGK Spark Plug Company. – December 21, 1993.

68. US patent 5,262,370. Dielectric ceramic compositions / T. Negas; TransTech Inc. – November 18, 1993.
69. Roth R. S. Phase equilibria and crystal chemistry of the binary and ternary barium polytitanates and crystallography of the barium zinc polytitanates / R. S. Roth, C. J. Rawn, C. G. Lindsay [et al.] // J. Solid State Chem. – 1993. – V. 104, N 1. – P. 99–118.
70. Belous A. G. The homogeneity range and the microwave dielectric properties of the $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ceramics / A. G. Belous, O. V. Ovchar, M. Macek-Krzmanc [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26, N 16. – P. 3733–3739.
71. Lee M. J. Properties of Mn doped $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$ ceramics. Part 1. reaction sequence, microstructural analysis and microwave dielectric properties / M. J. Lee, B. D. You, D. S. King // J. Mater. Sci. Mater. El. – 1995. – V. 6, N 3. – P. 165–172.

СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--SnO}_2$

Первая информация о ZrTiO_4 как о перспективном высокочастотном диэлектрике была представлена в работе [1]. Позже, в 1950-х годах в нескольких лабораториях проводились исследования твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--SnO}_2$. Было показано, что наиболее высокие значения электрической добротности имеет состав $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ [2—4].

Обычно керамические образцы $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$ готовят методом твердофазных реакций [5, 6]. Синтез проводят при 1100 °С, а спекание при 1400—1700 °С в зависимости от химического состава.

Авторами [7] были получены монокристаллы ZrTiO_4 . Для этого нагревали смесь ZrTiO_4 , Li_2MoO_4 и MoO_3 в молярном соотношении 1:2:5 при 1300 °С в течение 5 часов. После этого проводили медленное охлаждение до 800 °С со скоростью 3 °С/час.

Проводился синтез исходных порошков материалов системы $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$ из растворов: золь-гель метод, соосаждение из растворов, гидротермальный метод. Это позволяло повысить химическую однородность и чистоту материалов.

Используя золь-гель метод для синтеза $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ был получен нанопорошок высокой чистоты [8]. В качестве исходных реагентов были использованы оксихлорид циркония, хлорид олова, тетрабутилат титана. Синтез проводили при 700 °С, а спекание керамики в которую дополнительно вводили 0,5 вес.% ZnO проводили при 1300 °С в течение 3 часов. Это позволило получить плотную керамику (97 %) с размером зерна 3—9 мкм.

При синтезе материалов системы $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$ методом осаждения из растворов в качестве исходных реагентов использовали $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , SnO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [9—12]. В качестве осадителя использовали NH_4OH . До

получения осадка добавляли необходимые количества SnO_2 , поддерживая pH $9 \pm 0,1$. Осадок фильтровали, отмывали, сушили. Высушенный порошок разделяли на три части. К одной части порошка добавляли 3 мол. % $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, к другой 3 мол. % ZnO и в третью часть порошка добавки не вводили. Смешивание после введения добавки проводили в течение 12 часов. Термографические исследования показали, что при $715,5^\circ\text{C}$ на кривой ДТА наблюдается экзоэффект, который соответствует образованию кристаллической структуры $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$. Это несколько выше, по сравнению с золь-гель методом (680°C), но значительно ниже по сравнению с методом твердофазных реакций (1130°C). Влияние температуры спекания на плотность керамики (ρ), величину диэлектрической проницаемости (ϵ) и добротности ($Q \cdot f$) при использовании добавок $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnO , представлены на рис. 4.1—4.3.

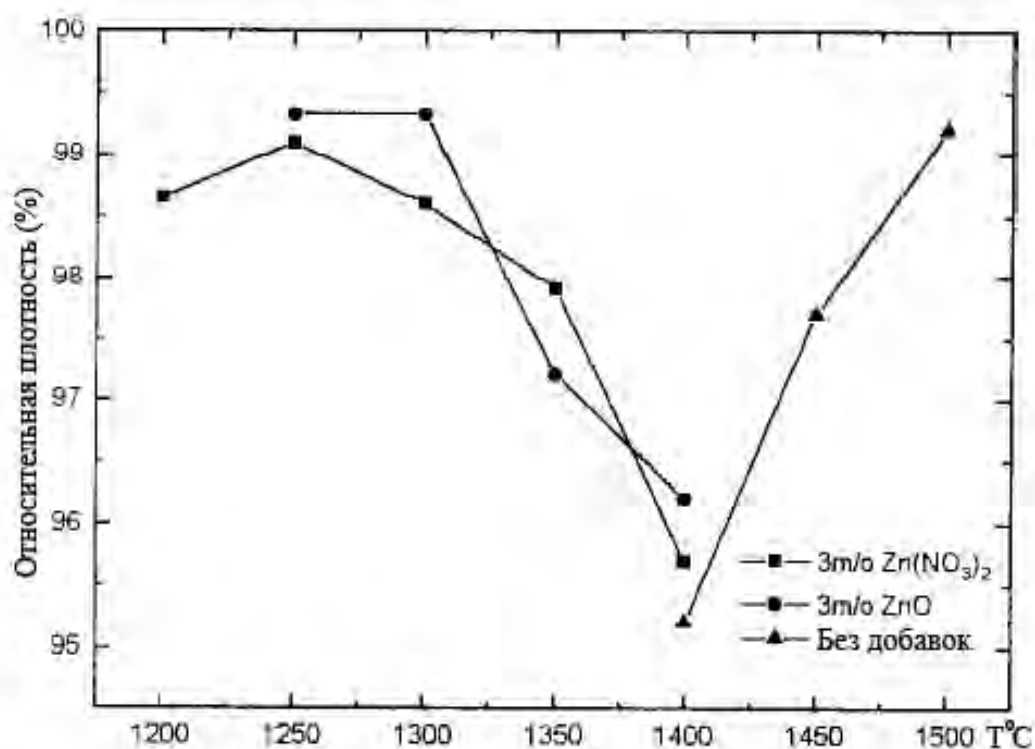


Рис. 4.1. Влияние температуры спекания (продолжительность спекания 2 часа) на относительную плотность керамики $\text{Zr}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{TiO}_4$ с различными добавками [12].

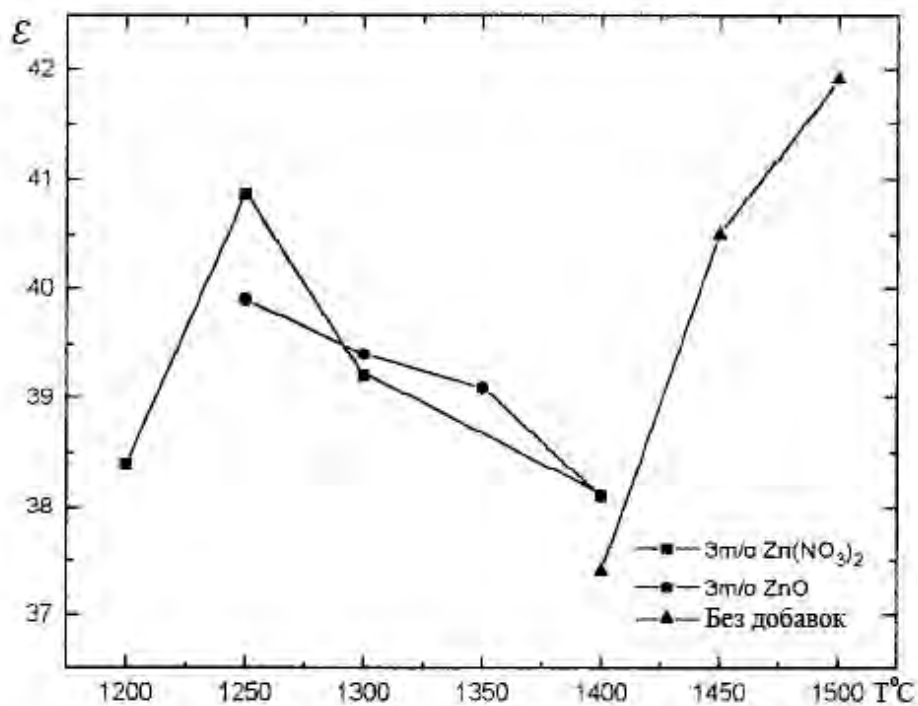


Рис. 4.2. Влияние температуры спекания (продолжительность спекания 2 часа) на величину проницаемости (ϵ) керамики $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ с различными добавками [12].

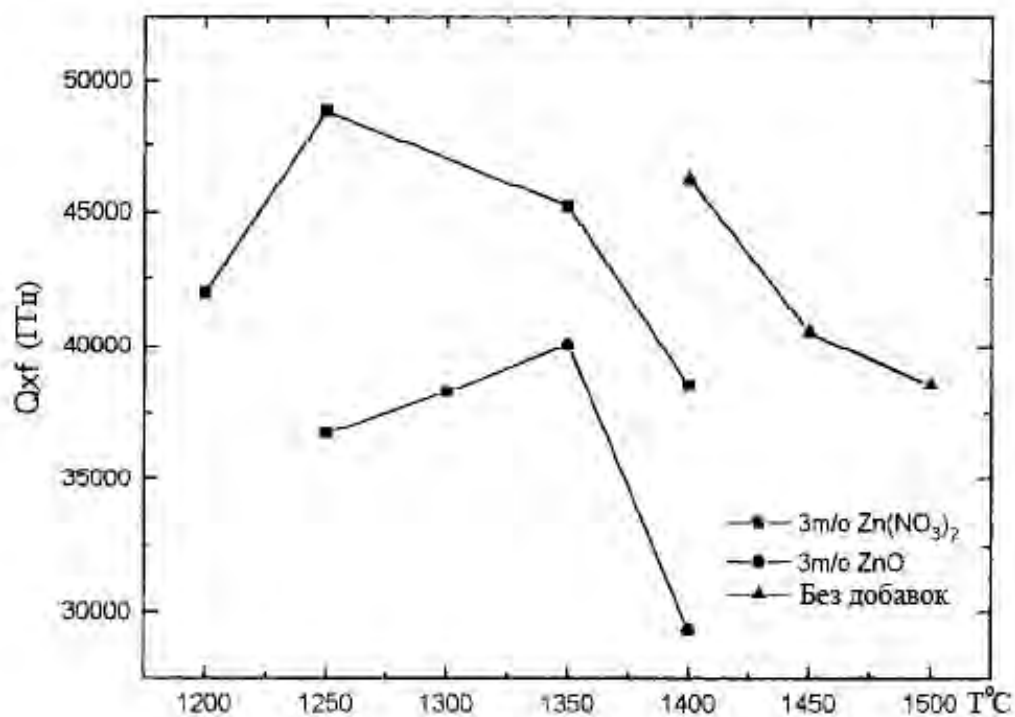


Рис. 4.3. Влияние температуры спекания (продолжительность спекания 2 часа) на величину добротности ($Q \cdot f$) керамики $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ с различными добавками [12].

Как видно из рис. 4.1—4.3, добавки $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и ZnO существенно понижают температуру спекания и позволяют, в ряде случаев повысить значение $Q \cdot f$. Например, при использовании добавки 3 мол. % $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, керамика спеченная при 1250 °C имела $Q \cdot f \approx 40000$ ГГц.

Самый высокий уровень диэлектрических свойств $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ был получен при использовании добавки 3 мол. % $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и спекании керамики при 1250 °C в течении 2 часов. В этом случае относительная плотность керамики была > 99 %; $\varepsilon = 40,9$; $Q \cdot f = 49000$ ГГц и $\tau_f = -2$ ppm/°C.

При использовании гидротермального метода [13, 14] исходными реагентами были водные растворы ZrOCl_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_4 , температура автоклава находилась в пределах 160—230 °C. Это позволяло получить порошки с размером зерен 10—20 нм.

ZrTiO_4 кристаллизуется в орторомбической структуре, пространственная группа $Pbcn$ [5, 15, 16], с параметрами кристаллической решетки: $a = 4,806$ Å; $b = 5,447$ Å; $c = 5,032$ Å. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы, теоретическая плотность 5,15 г/см³. Следует отметить, что в ZrTiO_4 есть фазовый переход порядок-беспорядок в интервале температур 1100—1200 °C [15, 17—20]. При понижении температуры этот переход происходит из высокотемпературной фазы типа $\alpha\text{-PbO}_2$, для которой характерно разупорядочение расположения ионов Zr и Ti, в низкотемпературную фазу с упорядоченным расположением ионов Zr и Ti [21, 22]. Введение Sn в ZrTiO_4 приводит к стабилизации разупорядоченного распределения катионов. Изменение величины параметров решетки в системе $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$ при увеличении значения x , приведено на рис. 4.4. Как видно из рис. 4.4 заметных изменений в поведении параметров a и b в области фазового перехода (1100—1200 °C) не наблюдается с увеличением содержания Sn. В то же время, по мере введения ионов Sn наблюдается заметное изменение в зависимости параметра c в области фазового перехода [20].

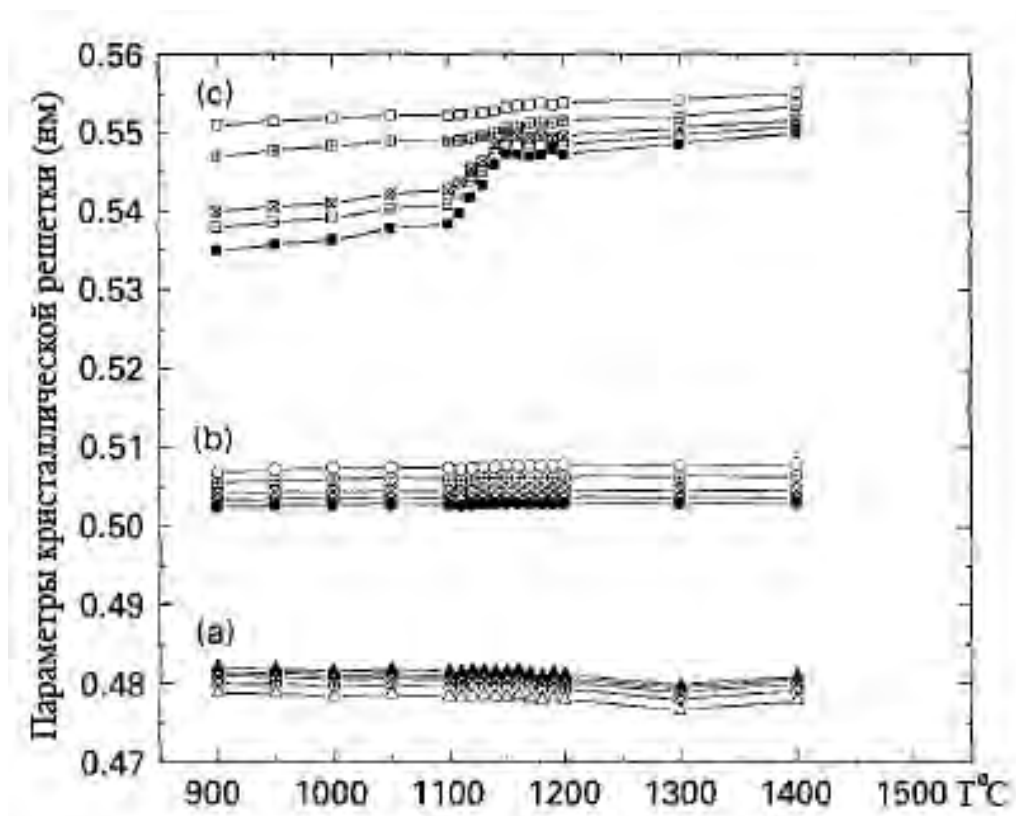


Рис. 4.4. Температурные изменения параметров кристаллической решетки материалов $Zr_{1-x}Sn_xTiO_4$:

■ — $ZrTiO_4$; ▨ — $Zr_{0.95}Sn_{0.05}TiO_4$; ▩ — $Zr_{0.9}Sn_{0.1}TiO_4$; ▧ — $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$; ▤ — $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ [20].

Существенное влияние на фазовый переход оказывает скорость охлаждения образцов $Zr_{1-x}Sn_xTiO_4$ (рис. 4.5). При больших скоростях охлаждения в образце замораживается высокотемпературная разупорядоченная фаза. По мере уменьшения скорости охлаждения наблюдается заметное изменение в поведении параметра c , связанное с увеличением степени упорядочения катионов [20].

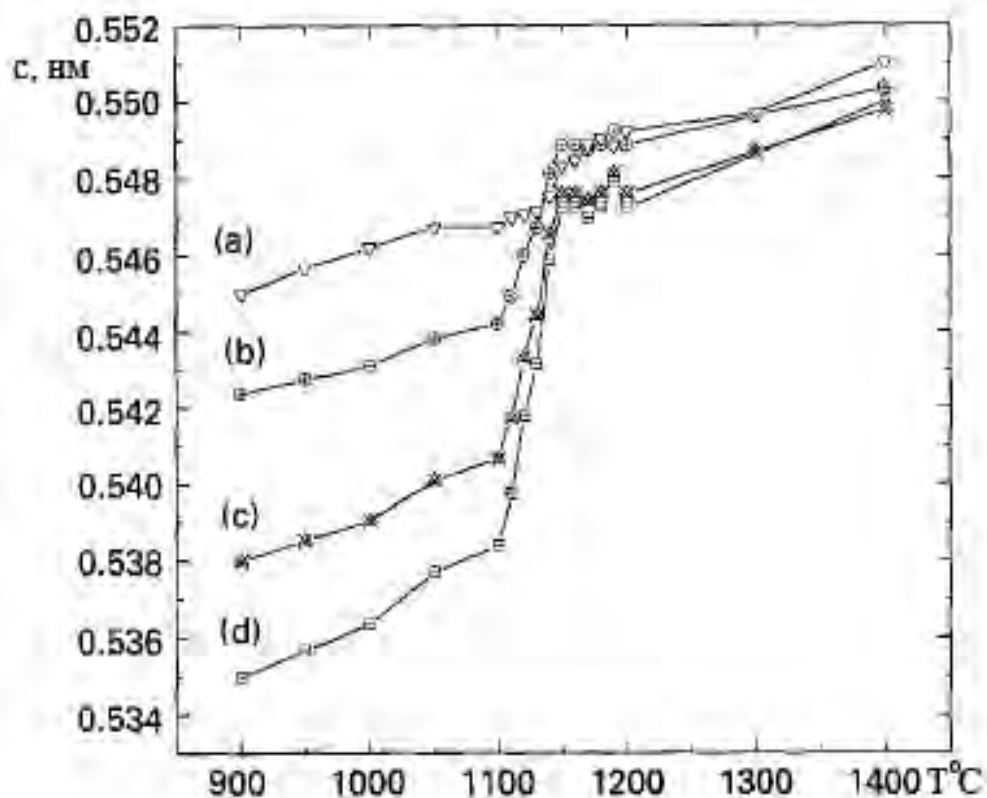


Рис. 4.5. Температурное изменение параметра c керамики $Zr_{1-x}Sn_xTiO_4$ в зависимости от скорости охлаждения:

a — 100 °C/час; b — 15 °C/час; c — 5 °C/час; d — 1 °C/час [20].

В системе $Zr_xSn_yTi_zO_4$, где $x + y + z = 2$ однофазные материалы образуются в ограниченной области [5]. Частичное замещение ионов Zr ионами Sn стабилизирует высокотемпературную фазу с разупорядоченным распределением катионов [12] и расширяет температурный интервал фазового перехода в $ZrTiO_4$ [23, 24].

Многие авторы изучали диэлектрические свойства $ZrTiO_4$ в СВЧ диапазоне и было показано, что он характеризуется следующими параметрами: $\varepsilon = 42$; $Q \cdot f = 28000$ ГГц; $\tau_f = 58$ ppm/°C [5, 12, 20, 25—27]. Частичное замещение ионов ионов Zr ионами Sn существенно влияет на диэлектрические свойства материалов системы $Zr_{1-x}Sn_xTiO_4$ (рис. 4.6, 4.7).

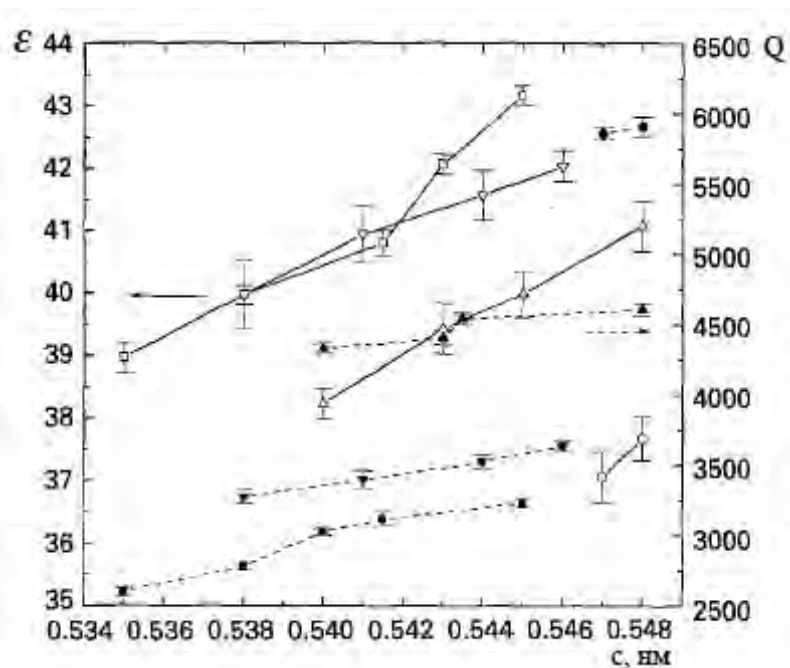


Рис. 4.6. Изменение проницаемости (черные обозначения) и добротности (светлые обозначения) материалов системы $Zr_{1-x}Sn_xTiO_4$ в зависимости от величины параметра c :

□ — $ZrTiO_4$; ▽ — $Zr_{0.95}Sn_{0.05}TiO_4$; △ — $Zr_{0.9}Sn_{0.1}TiO_4$;
○ — $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ [20].

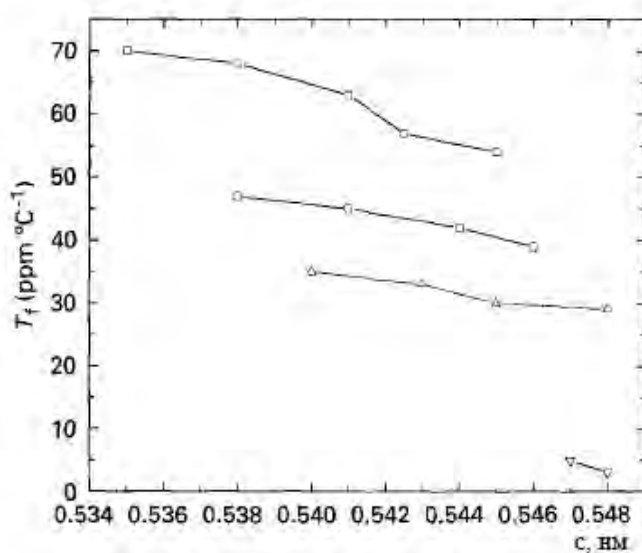


Рис. 4.7. Изменение τ_f материалов системы $Zr_{1-x}Sn_xTiO_4$ в зависимости от величины параметра c :

□ — $ZrTiO_4$; ○ — $Zr_{0.95}Sn_{0.05}TiO_4$; △ — $Zr_{0.9}Sn_{0.1}TiO_4$;
▽ — $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ [20].

Замещение ионов Zr ионами Sn приводит к образованию $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$, который характеризуется высокими диэлектрическими свойствами в СВЧ диапазоне: $\varepsilon = 38$; $Q \cdot f = 49000$ ГГц; $\tau_f = 0$ ppm/°C [28]. Это позволило широко использовать этот состав в технике. Использование в качестве исходного реагента анатаза вместо рутила позволило повысить величину $Q \cdot f$ [29]. Следует отметить, что упорядочение катионов в структуре $ZrTiO_4$ ведет к повышению величины $Q \cdot f$. Было показано, что введение в состав олова приводит к уменьшению катионного упорядочения [5, 12, 30—32], но несмотря на это величина $Q \cdot f$ существенно увеличивается. Упорядочение катионов наблюдается и в образцах, содержащих олово, однако размер доменов упорядочения уменьшается с увеличением содержания олова [33]. Эти данные показывают, что увеличение величины $Q \cdot f$ при частичном замещении ионов циркония ионами олова нельзя объяснить катионным упорядочением. Авторами [31] было сделано предположение, что имеет место сегрегация ионов олова на границах доменов упорядочения, что уменьшает их вклад в диэлектрические потери керамики.

Диэлектрические материалы на основе $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ нашли широкое использование при изготовлении различных элементов СВЧ техники [34—36]. Однако большой технологической проблемой является получение керамики $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ с высокой плотностью даже при высоких температурах (выше 1600 °C). Поэтому, многие авторы исследовали влияние малых добавок на температуру спекания и плотность $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ [9, 27, 30, 32, 36—39]. Как правило, используют легирующие добавки ZnO, CuO, Y_2O_3 . добавление небольших количеств, например ZnO, приводит к образованию жидкой фазы на границах зерен, что существенно повышает плотность керамики благодаря быстрому транспорту материала через жидкую фазу и значительному понижению температуры спекания. В табл. 4.1 Приведено влияние некоторых примесей на диэлектрические свойства материалов на основе $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$.

Обжиг при высокой температуре может приводить к частичному восстановлению титана ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) что сопровождается образованием

Таблица 4.1. Влияние примесей на диэлектрические свойства материалов системы $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$.

Температура спекания, °C	Примеси	ε	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/°C	Литература
1600/4 часа	Без добавок	38,9	51500	0,7	[40]
1300/3 часа	1 вес. % ZnO + 0,5 вес. % Bi_2O_3	38,6	31160	-1,8	[13]
1380/4 часа	0,5 вес. % ZnO + 0,2 вес. % NiO	38	58800	-0,1	[41]
1300/3 часа	1 вес. % ZnO + 0,5 вес. % Bi_2O_3	38,6	31160	-1,8	[37]
1400/5 часов	1 вес. % ZnO + 1 мол. % Sb_2O_5	40,8	60900	—	[42, 43]
1400/5 часов	1 вес. % ZnO + 0,5 вес. % Nb_2O_5	38	47600	—	[43, 44]
1450/5 часов	1 вес. % ZnO + 1 мол. % Ta_2O_5	40,5	53200	—	[43]
1400/5 часов	1 вес. % ZnO + 1 мол. % Nb_2O_5	40	47600	—	[43]
1400/2 часа	2 мол. % ZnO + 0,5 мол. % Nb_2O_5	37	48000	-4	[45]
1400/4 часа	1 вес. % ZnO + 0,5 вес. % Ta_2O_5	38,5	53200	—	[42, 43]

кислородных вакансий. Присутствие ионов Ti^{3+} как и кислородных вакансий приводит к существенному понижению $Q \cdot f$. Для предотвращения этого используют добавки пентавалентных оксидов Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 присутствие которых компенсирует кислородные вакансии и предотвращает образование Ti^{3+} . Это позволило повысить электрическую добротность $Q \cdot f$ до

60000 ГГц (см. таблицу 4.1). Важным преимуществом СВЧ диэлектриков на основе $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ является то, что изменяя концентрацию Sn можно управлять величиной τ_f без существенного изменения остальных параметров, что важно при решении различных технических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rath W. Keramische sindermassen fur die Elektronik Fortschritter auf dem Greblet der keramischen isollerstoff fur die Electrotechnik II / W. Rath // Keram. Radsch. – 1941. – V. 49. – P. 137–139.
2. Wakino K. Microwave band pass filters containing dielectric resonators with improved temperature stability and spurious response / K. Wakino, T. Nishikawa, S. Tamura [et al.] // Proc. IEEE-MTT-S Int., Palo Alton, CA, 12-14 May. – 1975 – P. 63–65.
3. Wakino K. Miniaturised band pass filters using half wave dielectric resonators with improved spurious response / K. Wakino, T. Nishikawa, S. Tamura [et al.] // Proc. IEEE-MTT-S Int., Ottawa, ON, Canada, 27-29 June. – 1978. – P. 230–232.
4. Wakino K. Quarter Wave Dielectric Transmission Line Diplexer for Land Mobile Communications / K. Wakino, T. Nishikawa, S. Tamura [et al.] // Proc. IEEE-MTT-S Int., Orlando, FL, USA, April 30 – May 2. – 1979 – P. 278–280.
5. Wolfram W. Existence range, structural and dielectric properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{O}_4$ ceramics ($x.y.z=4$) / W. Wolfram, H. E. Gobel // Mater. Res. Bull. – 1981. – V. 16, N 11. – P. 1455–1463.
6. Wang C. L. The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system $\text{ZrTiO}_4\text{--Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ / C. L. Wang, H. Y. Lee, F. Azough [et al.] // J. Mater. Sci. – 1997. – V. 32, N 7. – P. 1693–1701.
7. Yamamoto A. Modulated structure of zirconium titanate / A. Yamamoto, T. Yamada, H. Ikawa [et al.] // Acta Crystallogr. – 1991. – V. C 47, N 8. – P. 1588–1591.

8. Ho Y. Nanopowder and microwave dielectric properties of sol-gel derived $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ ceramics / Y. Ho, M.-H. Weng, B.-T. Dai [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – V. 44, N 8. – P. 6152–6155.
9. Leoni M. Aqueous synthesis and sintering of zirconium titanate powders for microwave components / M. Leoni, M. Viviani, G. Battilana [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 10-11. – P. 1739–1741.
10. Zhang S. X. Preparation, microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.40\text{--}0.60$) ceramics / S. X. Zhang, J. B. Li, J. Cao [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 16. – P. 2931–2936.
11. Kudesia R. Effect of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ additives on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ ceramics / R. Kudesia, A. E. McHale, R. L. Snyder // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77, N 12. – P. 3215–3220.
12. Han K. R. Preparation and dielectric properties of low temperature-sinterable $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ powder / K. R. Han, J.-W. Jang, S.-Y. Cho [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81, N 5. – P. 1209–1214.
13. Chen D. Hydrothermal synthesis and characterization of $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$ ($x=0.05\text{--}0.20$) powders / D. Chen, X. Jiao, M. Zhang // Mater. Res. Bull. – 2000. – V. 35, N 13. – P. 2101–2108.
14. Xiong Z. X. Hydrothermal synthesis of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ nano-powders for microwave ceramics / Z. X. Xiong, J. R. Huang, C. Fang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, N 14. – P. 2515–2518.
15. Newnham R. E. Crystal structure of ZrTiO_4 / R. E. Newnham // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. – V. 50, N 4. – P. 216.
16. Blasse G. Compounds with a- PbO_2 structure / G. Blasse // J. Anorg. Allg. Chem. – 1966. – V. 345, N 3-4. – P. 222–224.
17. Mc Hale A. E. Investigation of the phase transition in ZrTiO_4 and $\text{ZrTiO}_4\text{--SnO}_2$ solid solutions / A. E. Mc Hale, R. S. Roth // J. Am. Ceram. Soc. – 1983. – V. 66, N 2. – P. 18–20.

18. Mc Hale A. E. Low-temperature phase relationships in the system $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ / A. E. Mc Hale, R. S. Roth // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69, N 11. – P. 827–832.
19. Ikawa H. Phase transformation and thermal expansion of zirconium and hafnium titanate and their solid solutions / H. Ikawa, A. Iwai, K. Hiruta [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71, N 2. – P. 120–127.
20. Park Y. Influence of order disorder transition on microwave characteristics of tin-modified zirconium titanate / Y. Park // J. Mater. Sci. Lett. – 1995. – V. 14, N 12. – P. 873–875.
21. Ikawa H. Polymorphism in ZrTiO_4 / H. Ikawa, H. Shimojima, K. Ugrasaka [et al.] // Science of Ceramics. D. Taylor (Ed.) Institute of Ceramics. – 1988. – P. 509–514.
22. Christofferson R. Structure of commensurate and incommensurate ordered phase in the system $\text{ZrTiO}_4\text{--Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ / R. Christofferson, P. K. Davies // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75, N 3. – P. 563–569.
23. Park Y. Order-disorder transition of tin-modified zirconium titanate / Y. Park, Y. Kim // Mater. Res. Bull. – 1996. – V. 31, N 1. – P. 7–15.
24. Park Y. Structural-phase transition and electrical conductivity in tin-modified zirconium titanate / Y. Park, Y. Kim, H. G. Kim // Solid State Ionics. – 1996. – V. 90, N 1-4. – P. 245–249.
25. Park Y. X-ray scattering study of incommensurate phase in $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$ ceramics / Y. Park, H. G. Kim // Mater. Lett. – 1998. – V. 34, N 3-6. – P. 177–179.
26. Загороднюк А.В. Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ / А.В. Загороднюк, Л.В. Садковская, Г.В. Шамрай // ЖНХ. – 1986. – V. 31, N 9 – P. 2389–2393.
27. Azough F. The relationship between the microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics / F. Azough, R. Freer, C. L. Wang [et al.] // J. Mater. Sci. – 1996. – V. 31, N 10. – P. 2539–2549.
28. Wakino K. Microwave characteristics of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ and $\text{BaO--PbO--Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ dielectric resonator / K. Wakino, K. Minai, H. Tamura // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – V. 67, N 4. – P. 278–281.

29. Heiao Y. C. Microwave dielectric properties of $(\text{ZrSn})\text{TiO}_4$ ceramic / Y. C. Heiao, L. Wu, C. C. Wei // Mater. Res. Bull. – 1988. – V. 23, N 12. – P. 1687–1692.
30. Khairulla F. Chemical synthesis and structural evolution of zirconium titanate / F. Khairulla, P. Phule // Mater. Sci. Eng. B. – 1992. – V. 12, N 1. – P. 327–336.
31. Christofferson R. Effect of Sn substitution on cation ordering in $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$ microwave dielectric ceramics / R. Christofferson, P. K. Davies, X. Wei [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77, N 6. – P. 1441–1450.
32. Iddles D. M. Relationship between dopants, microstructure and the microwave dielectric properties of $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--SnO}_2$ ceramics / D. M. Iddles, A. J. Bell, A. J. Moulson // J. Mater. Sci. – 1992. – V. 27, N 23. – P. 6303–6310.
33. Davies P. K. Influence of internal interfaces on the dielectric properties of ceramic dielectric resonators / P. K. Davies // Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – V. 357. – P. 351–361.
34. Wersing W. High frequency ceramic dielectrics and their applications for microwave components / W. Wersing // Electroceramics, B. C. H. Steele (Ed.), Elsevier Applied Sciences. – 1991. – P. 67–119.
35. Wakino K. Recent developments of dielectric resonator materials and filters in Japan / K. Wakino // Ferroelectrics. – 1989. – V. 91, N 1. – P. 69–86.
36. Azough F. The microstructure and low frequency dielectric properties of some zirconium titanate stannate (ZTS) ceramics / F. Azough, R. Freer // British Ceramic Proceedings. Complex Microstructures. – 1989. – V. 42. – P. 225–233.
37. Huang C.-L. Effects of additives on microstructures and microwave dielectric properties of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ ceramics / C.-L. Huang, M.-H. Weng, H.-L. Chen // Mater. Chem. Phys. – 2001. – V. 71, N 1. – P. 17–22.
38. Takada T. Effects of glass on $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ for microwave applications / T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77, N 9. – P. 2485–2488.

39. Ioachin A. Nickel doped $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ for microwave and millimeter wave applications / A. Ioachin, M. G. Banau, M. I. Toacsan [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. – 2005. – V. 118, N 1-3. – P. 205–209.
40. Kim D.-J. Effects of alkaline-earthmetal addition on the sinterability and microwave characteristics of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ dielectrics / D.-J. Kim, J.-W. Hahn, G.-P. Han [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 4. – P. 1010–1012.
41. Michiura N. Role of donor and acceptor ions in the dielectric loss tangent of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ dielectric resonator materials / N. Michiura, T. Tatekawa, Y. Higuchi [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – V. 78, N 3. – P. 793–796.
42. Yoon K. H. Dielectric characteristics of zirconium tin titanate ceramics at microwave frequencies / K. H. Yoon, E. S. Kim // Mater. Res. Bull. – 1995. – V. 30, N 7. – P. 813–820.
43. Yoon K. H. Microwave dielectric properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics with pentavalent additives / K. H. Yoon, Y. S. Kim, E. S. Kim // J. Mater. Res. – 1995. – V. 10, N 8. – P. 2085–2090.
44. Zhang S. X. Low temperature sintering and dielectric properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ microwave ceramics using $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ additives / S. X. Zhang, J. B. Li, H. Z. Zhai [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2002. – V. 77, N 2. – P. 470–475.
45. Park Y. H. Effect of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ addition on microwave properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics / Y. H. Park, J. M. Ryu, M. Y. Shin [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84, N 11. – P. 2542–2546.

СВЧ-ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$

СВЧ-диэлектрики часто синтезируют на основе твердых растворов. Сущность этого подхода заключается в том, что твердые растворы образуются в результате взаимодействия фаз, принадлежащих одной кристаллической структуре, которые имеют в СВЧ-диапазоне различный характер температурной зависимости резонансной частоты и низкие диэлектрические потери.

Параэлектрики характеризуются низкими диэлектрическими потерями, например SrTiO_3 , CaTiO_3 , которые кристаллизуются в структуре перовскита, и могут быть использованы как фазы с положительным температурным коэффициентом частоты ($\tau_f > 0$). В то же время LaAlO_3 , NdAlO_3 можно применять в качестве фаз со структурой перовскита, имеющей $\tau_f < 0$. Изменяя соотношение фаз с положительным и отрицательным τ_f , можно управлять величиной τ_f . Отрицательный τ_f в диэлектриках в СВЧ-диапазоне часто указывает на наличие высокотемпературного фазового перехода, связанного с существованием спонтанно поляризованного состояния (сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики). Однако материалы, в которых присутствует спонтанная поляризация, имеют, как правило, значительные диэлектрические потери в СВЧ-диапазоне, что недопустимо для создания высокочастотных диэлектриков. В LaAlO_3 , NdAlO_3 спонтанная поляризация отсутствует. Следует отметить, что материалов, имеющих $\tau_f < 0$ в СВЧ-диапазоне и низкие диэлектрические потери, крайне мало. Поэтому разработка высокочастотных СВЧ-диэлектриков с высокой ϵ и отрицательным температурным коэффициентом частоты $\tau_f < 0$ представляет самостоятельный научный и практический интерес.

CaTiO_3 имеет высокие значения ε (около 140), добротности $Q \cdot f$ (7000 ГГц), и характеризуется высокими значениями $\tau_f = 850 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ [1, 2]. SrTiO_3 также имеет высокие значения ε (около 300), добротности $Q \cdot f$ (3000 ГГц), и характеризуется еще более высокими значениями τ_f (1650 ppm/°C) [2, 3], что делает невозможным применение его в СВЧ технике.

Алюминат лантана (LaAlO_3) как в монокристаллическом так и в поликристаллическом виде характеризуется низкими потерями в СВЧ диапазоне [4—6], что в частности, обеспечило их использование в качестве подложек при синтезе пленок высокотемпературных сверхпроводников.

Для исследования диэлектрических потерь монокристаллов LaAlO_3 была использована высокочувствительная техника [6]. Исследования проводили в интервале температур 4—300 К на частотах 4—12 ГГц. Монокристаллы LaAlO_3 были получены различными методами. При $T > 150 \text{ К}$ $\text{tg} \delta$ почти не зависел от метода получения монокристалла и изменялся от $8 \cdot 10^{-6}$ при 300 К до $2,5 \cdot 10^{-6}$ при 150 К на частоте 4 ГГц. В этом температурном интервале экспериментальные данные, объясняющие величину $\text{tg} \delta$, можно объяснить моделью основанной на двухфононных процессах. Ниже 150 К величина $\text{tg} \delta(T)$ характеризуется наличием максимума около 70 К. Величина этого пика сильно зависит как от частоты, так и от метода получения монокристалла. Этот пик $\text{tg} \delta(T)$ связан с релаксацией дипольных моментов.

Синтез алюминатов редкоземельных элементов (LnAlO_3 , $\text{Ln} = \text{Dy, Er, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Y}$) часто приводят при температуре 1400 °C в течении 2—3 часов, а спекают керамику при 1650 °C в течении 2—3 часов [7]. Кристаллохимические исследования показали, что (LnAlO_3 , где $\text{Ln} = \text{La, Nd, Pr}$) кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии, в то время как при $\text{Ln} = \text{Ho, Dy, Er, Sm, Y, Nd}$ алюминаты редкоземельных элементов кристаллизуются в орторомбической сингонии. Величина диэлектрической проницаемости LnAlO_3 при изменении Ln от Er до La увеличивается от 16 до 23 [7]. Для понижения температуры спекания керамики LnAlO_3 применяли добавки CuO и V_2O_5 [8, 9]. При синтезе

LaAlO_3 величина добавки CuO составляла 0,25—1 вес. %. Влияние добавки CuO на плотность керамики LaAlO_3 , спеченной при различных температурах показана на рис. 5.1.

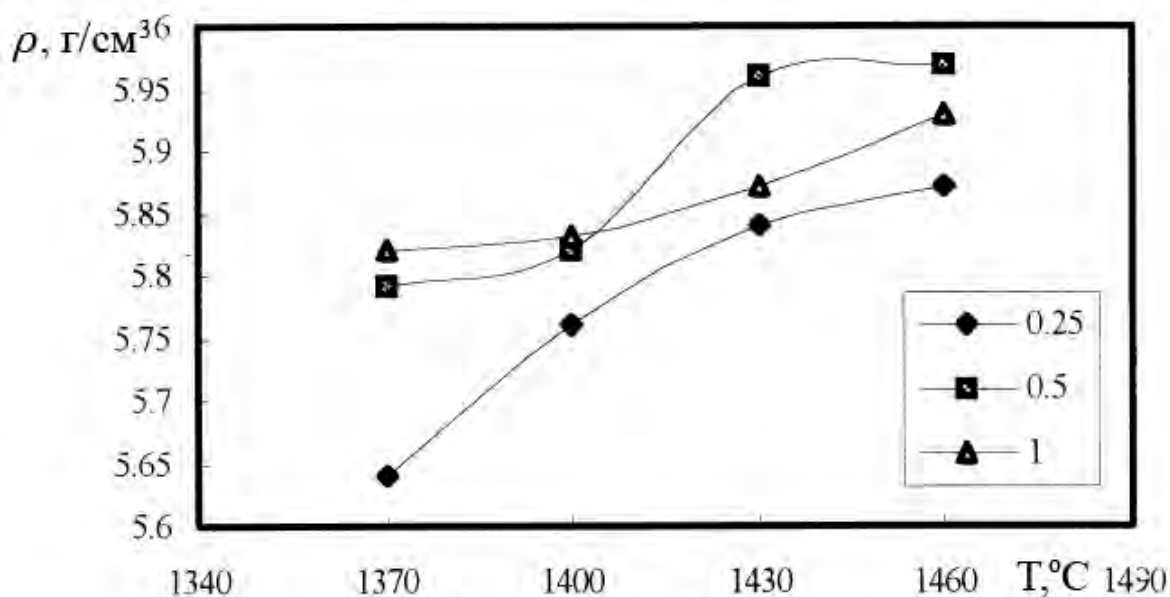


Рис. 5.1. Влияние температуры спекания керамики LaAlO_3 на удельную плотность (ρ), при различных количествах добавки CuO .

Исследования показали, что при добавлении CuO к LaAlO_3 температура спекания керамики понижается до 1370—1460 °C. При этом величина ε изменяется от 19 до 22; $Q \cdot f = 5000—48000$ ($f = 9,7$ ГГц). температурный коэффициент частоты находится в пределах $-50 \div -80$ ppm/°C [8].

При синтезе NdAlO_3 величина добавки V_2O_5 составляла 0,25—1 вес. %. Как показали исследования добавка V_2O_5 позволяет понизить температуру спекания до 1390—1410 °C. При этом с увеличением концентрации V_2O_5 растут размеры зерен керамики (рис. 5.2) и относительная плотность (рис. 5.3).

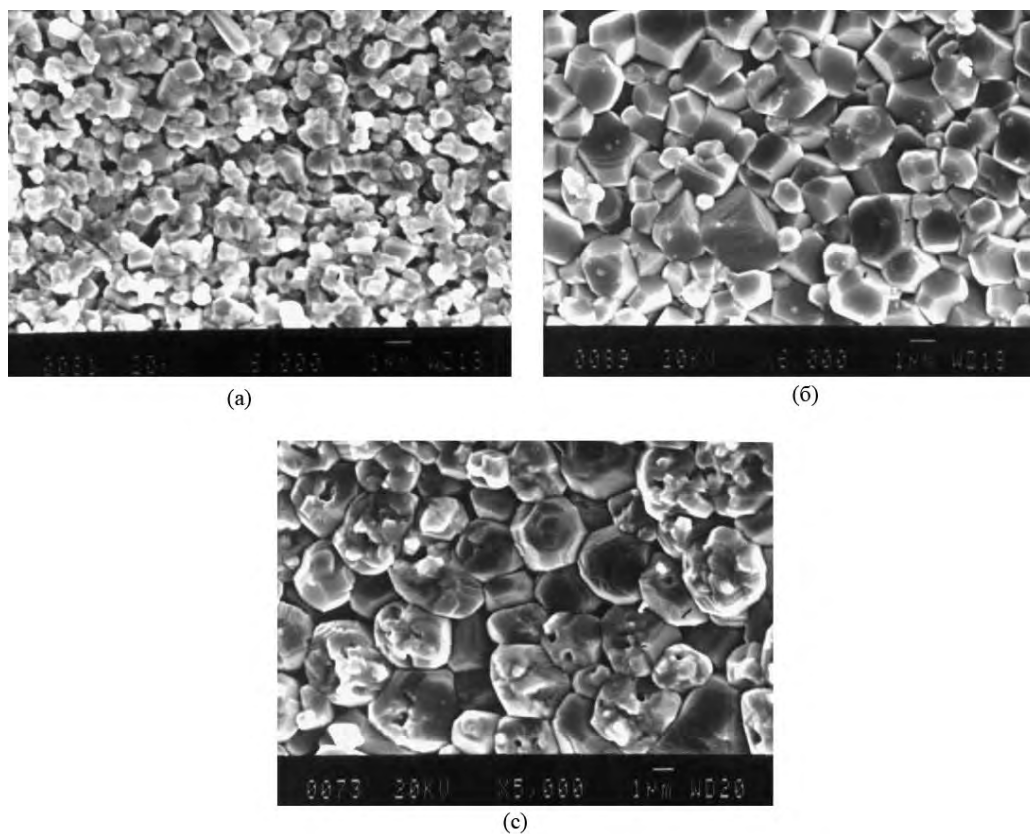


Рис. 5.2. SEM керамики NdAlO_3 , спеченной при 1410°C с добавками V_2O_5 : а — 0,25 вес. %; б — 0,5 вес. %; в — 1 вес. % [9].

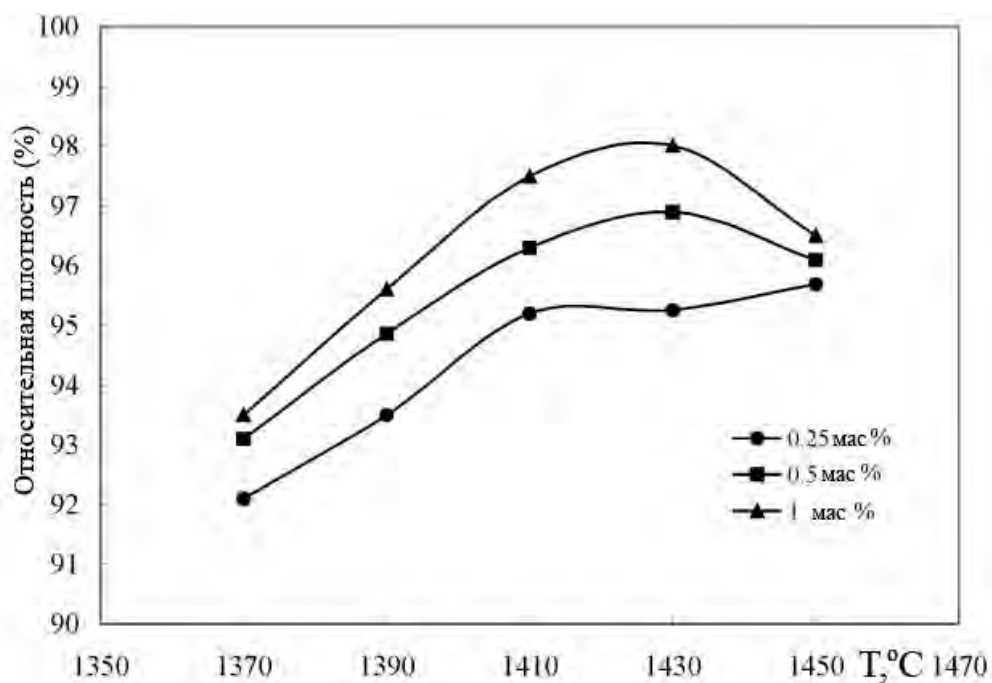


Рис. 5.3. Температурная зависимость относительной плотности керамики NdAlO_3 с различным количеством добавки V_2O_5 [9].

При добавлении V_2O_5 в исследованном интервале концентраций (0,25—1 вес. %) диэлектрическая проницаемость находилась в пределах 21,6—22,5; электрическая добротность $Q \cdot f = 48000—64000$ ГГц; $\tau_f \approx (-31 \div 43)$ ppm/°C.

Однако следует отметить, что при добавлении к алюминатам редкоземельных элементов больше 1 вес. % V_2O_5 или 0,5 вес. % CuO приводит к уменьшению величины $Q \cdot f$, из-за появления дополнительных фаз, которые характеризуются большими диэлектрическими потерями.

Высокие отрицательные значения τ_f $LaAlO_3$ и $NdAlO_3$ обычно компенсируют добавлением TiO_2 , или образованием твердых растворов с $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$ [10—18].

Материалы системы $(1-x)LaAlO_3-xTiO_2$ обычно синтезируют методом твердофазных реакций [18]. Учитывая то, что в отличие от $LaAlO_3$, TiO_2 характеризуется положительным $\tau_f > \text{ppm}/^\circ\text{C}$ и $\varepsilon \sim 100$, $Q \cdot f > 20000$ ГГц [19], происходит термостабилизация электрических свойств. Диэлектрические свойства системы $(1-x)LaAlO_3-xTiO_2$ приведены на рис. 5.4.

Показано, что в интервале значений $x = 0—0,6$ образуются твердые растворы и появляются небольшие количества дополнительных фаз. При значениях $x > 0,6$ образцы многофазны [18] (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Фазовый состав системы $(1-x)LaAlO_3-xTiO_2$.

Состав (x)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Основная фаза	Перовскит						$La_4Ti_9O_{24}$	$La_4Ti_9O_{24}$ рутил	рутил
Примесная фаза	$LaAl_{11}O_{18}$		$LaAl_{11}O_{18}$ $LaTi_2Al_9O_{17}$		$LaTi_2Al_9O_{17}$ $La_4Ti_9O_{24}$		Рутил $LaTi_2Al_9O_{17}$	$LaTi_2Al_9O_{17}$	$LaTi_2Al_9O_{17}$ $La_4Ti_9O_{24}$

При $x = 0,5$ исследуемая система характеризуется термостабильными свойствами: $\varepsilon = 37$; $Q \cdot f = 37000$ ГГц; $\tau_f = -1$ ppm/°C. Значительное понижение величины $Q \cdot f$ в интервале значений $x = 0—0,6$ обусловлено невысокой добротностью дополнительной фазы $LaAl_{11}O_{18}$.

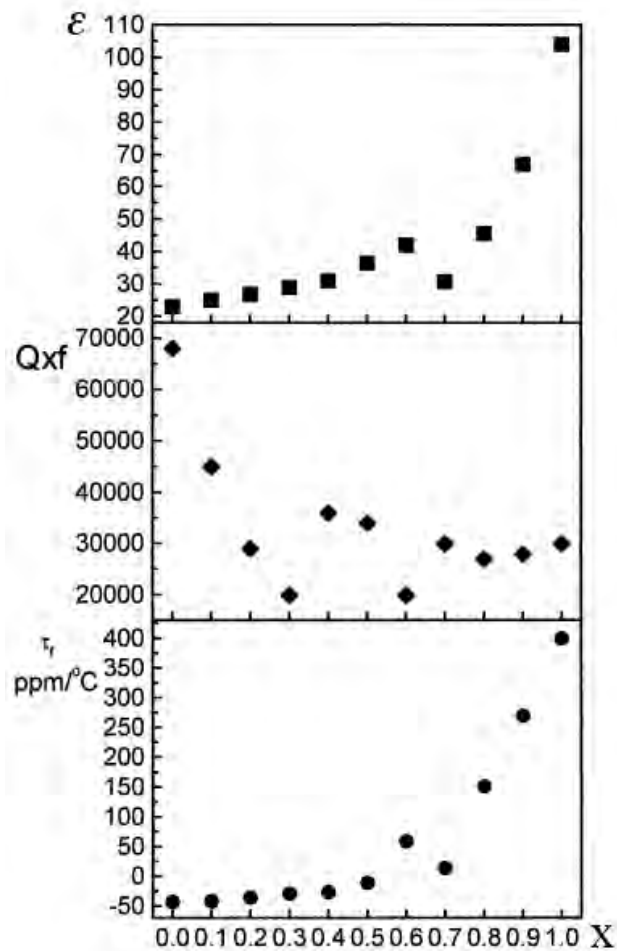


Рис. 5.4. Диэлектрические свойства системы $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{TiO}_2$.

Материалы системы $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ готовили методом твердофазных реакций [20]. Синтез проводили при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 ч, а спекание керамики проводили в интервале $1550\text{—}1650\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 часов на воздухе. Твердые растворы образуются во всей области концентраций. Диэлектрические свойства, исследованные на частотах $8\text{—}12\text{ ГГц}$, приведены на рис. 5.5.

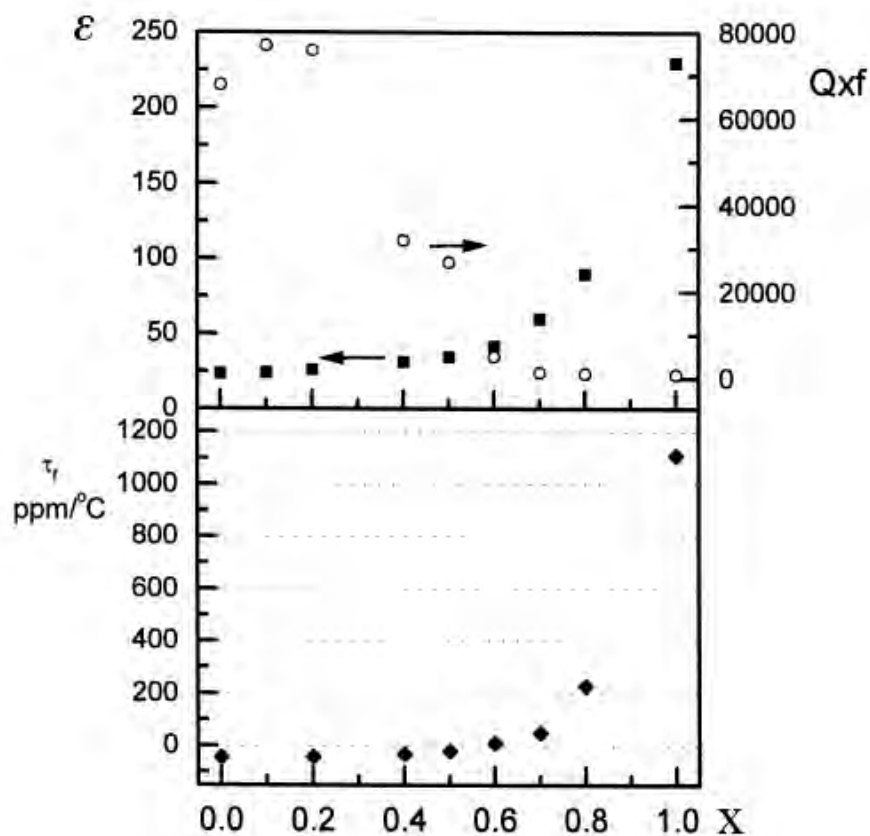


Рис. 5.5. Диэлектрические свойства системы $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ [20].

При $x = 0,5$ проницаемость (ϵ) равнялась 35, $Q \cdot f$ было около 27000 ГГц и $\tau_f = -18 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

Для понижения температуры спекания материалов системы $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ добавляли небольшие количества V_2O_5 [11]. Добавка V_2O_5 (0,25—1 вес. %) понижает температуру спекания, а также существенно влияет на диэлектрические свойства (рис. 5.6—5.9).

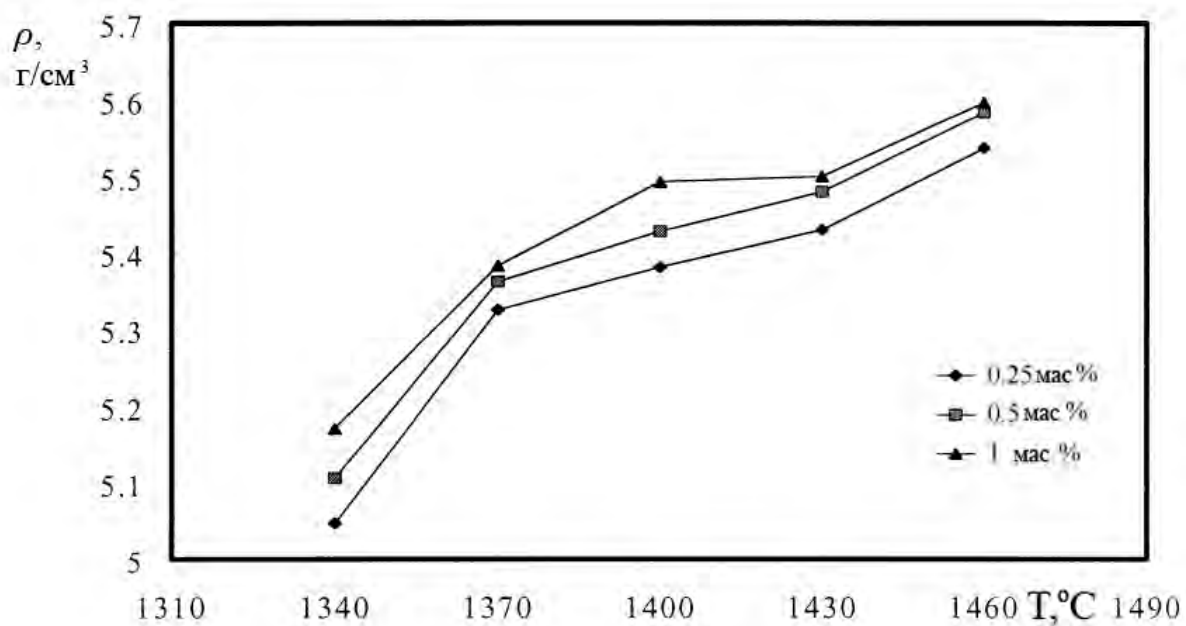


Рис. 5.6. Влияние температуры спекания керамики $0.5\text{LaAlO}_3-0.5\text{SrTiO}_3$ на плотность (ρ) при различных количествах добавки B_2O_3 [11].

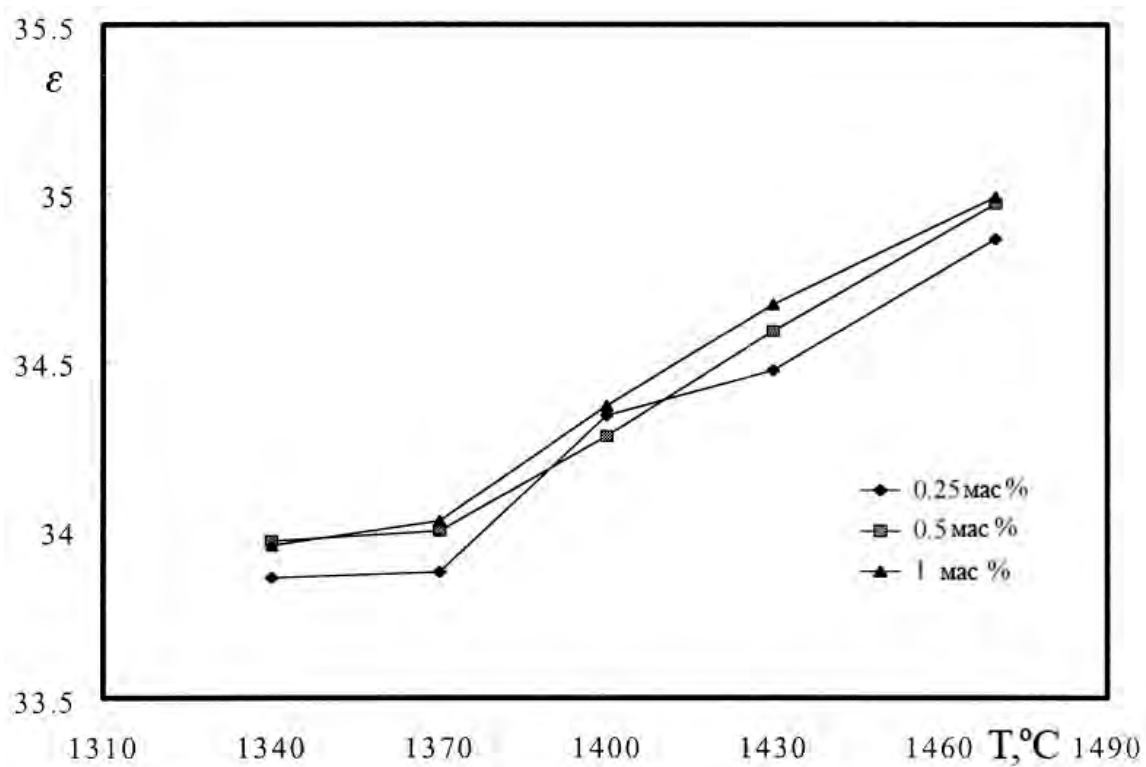


Рис. 5.7. Влияние температуры спекания керамики $0.5\text{LaAlO}_3-0.5\text{SrTiO}_3$ на проницаемость (ϵ) при различных количествах добавки B_2O_3 [11].

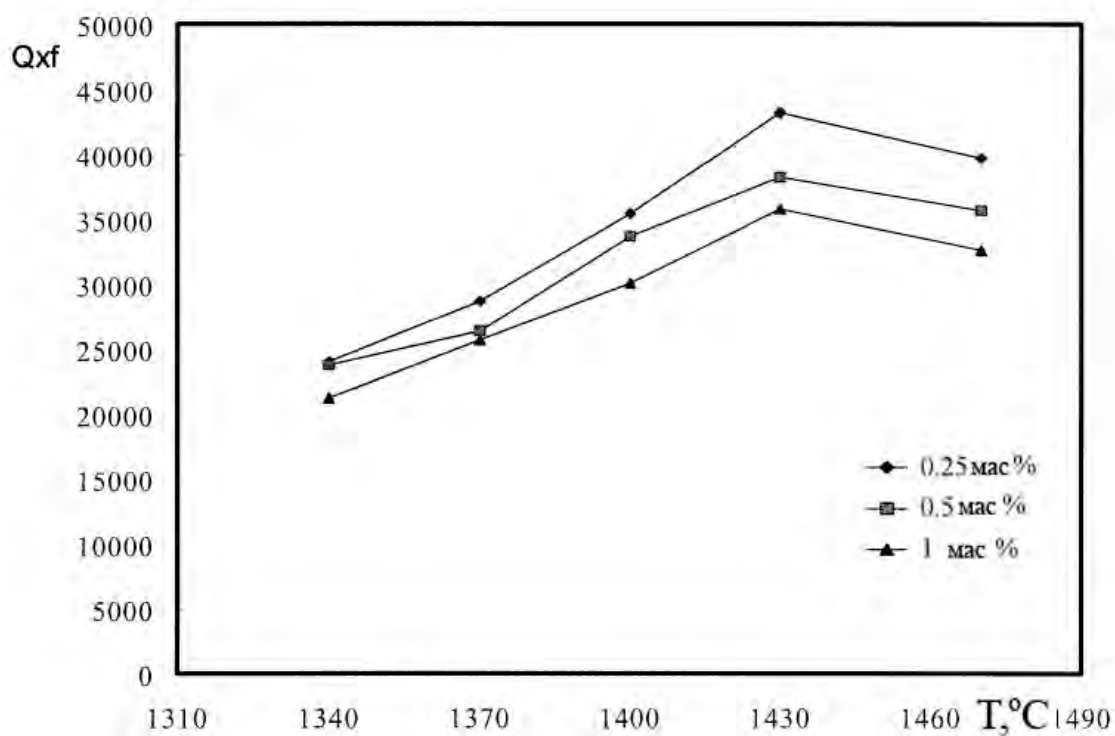


Рис. 5.8. Влияние температуры спекания керамики $0.5\text{LaAlO}_3\text{--}0.5\text{SrTiO}_3$ на добротность ($Q \cdot f$) при различных количествах добавки B_2O_3 [11].

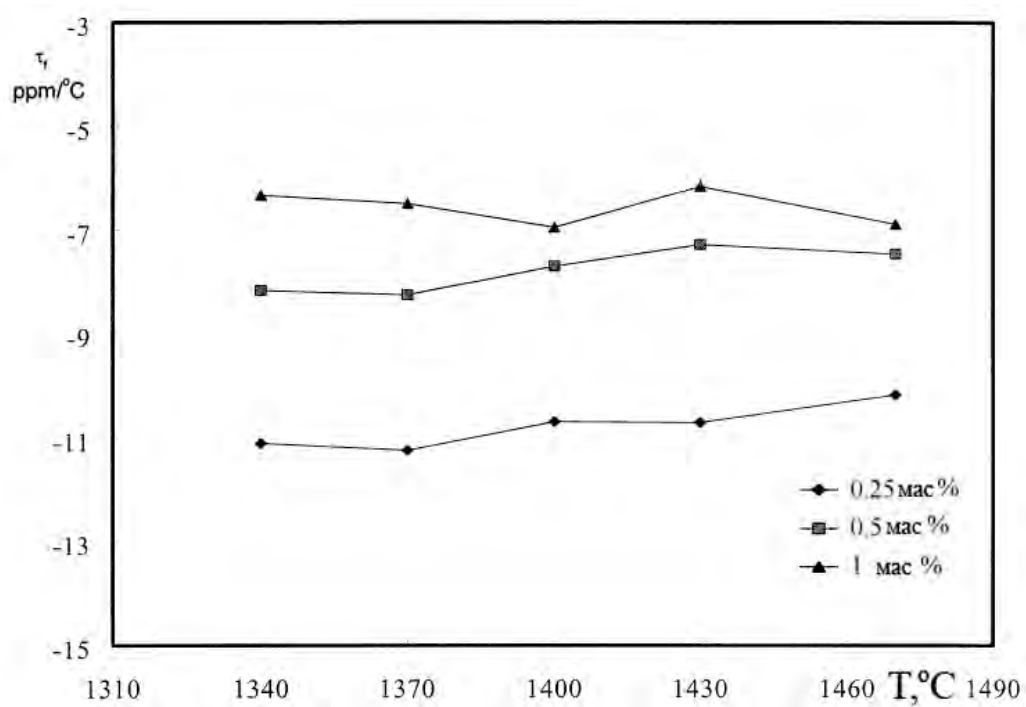


Рис. 5.9. Влияние температуры спекания керамики $0.5\text{LaAlO}_3\text{--}0.5\text{SrTiO}_3$ на температурный коэффициент частоты (τ_f) при различных количествах добавки B_2O_3 [11].

Керамика $0.5\text{LaAlO}_3\text{--}0.5\text{SrTiO}_3$ с добавкой 0,25 вес. % B_2O_3 и спеченная при 1430°C имела $\varepsilon = 34,5$; $Q \cdot f = 43200$ ГГц; $\tau_f = -11$ ppm/ $^\circ\text{C}$.

Высокие отрицательные значения τ_f , которыми характеризуется LaAlO_3 можно компенсировать образованием твердых растворов с CaTiO_3 [12, 21, 22]. Материалы системы $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{--}x\text{LaAlO}_3$ синтезировали методом твердофазных реакций, образцы спекали в интервале температур $1500\text{--}1650^\circ\text{C}$, в течении 3 часов. При увеличении x наблюдается переход от орторомбической ($x \leq 0,4$) до псевдокубической ($x = 0,5$) и до ромбоэдрической ($x \geq 0,6$) структуры. Авторы [23] подтвердили наличие фазовых переходов в данной системе. В частности, авторы [23] указывают на наличие двух фазовых переходов: $Pnma \rightarrow Imma$ ($0,4 < x < 0,5$) и $Imma \rightarrow R3c$ ($0,5 < x < 0,6$), которые связаны с изменением наклона кислородных октаэдров. Малые добавки Al_2O_3 и медленное охлаждение после спекания повышает значение $Q \cdot f$.

Высокое отрицательное значение τ_f , которым характеризуется NdAlO_3 (-33 ppm/ $^\circ\text{C}$) также можно компенсировать образованием твердых растворов с CaTiO_3 [10, 12, 14]. При синтезе материалов системы $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{--}x\text{NdAlO}_3$ методом твердофазных реакций в качестве исходных использовали CaCO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Nd_2O_3 . Синтез проводили при 1350°C , спекание при $1450\text{--}1600^\circ\text{C}$. Твердые растворы образуются во всей области концентраций. С увеличением x от 0 до 0,3 значение τ_f уменьшается от 800 до 0 ppm/ $^\circ\text{C}$. Состав $\text{Ca}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ характеризуется температуростабильными свойствами с $\varepsilon \approx 44$; $Q \cdot f = 33000$ ГГц; $\tau_f = 0$ ppm/ $^\circ\text{C}$ [10]. Показано, что одной из промежуточных фаз при синтезе является $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, присутствие которой в спеченной керамике приводит к понижению $Q \cdot f$. Для уменьшения количества $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ в спеченной керамике было предложено использовать синтез при 1300°C в течении длительного времени.

Материалы $0.7\text{CaTiO}_3\text{--}0.3\text{NdAlO}_3$ и $0.66\text{CaTiO}_3\text{--}0.34\text{NdAlO}_3$, которые термостабильны и характеризуются высокими значениями ε и $Q \cdot f > 35000$ ГГц в настоящее время широко применяется в технике.

СВЧ диэлектрические свойства материалов на основе алюминатов редкоземельных элементов и титанатов щелочноземельных элементов приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Диэлектрические свойства алюминатов редкоземельных элементов и титанатов щелочноземельных элементов.

Состав	Температура спекания, °C	ϵ	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/°C	Литература
CaTiO_3	1400	160	7000	850	[1—3]
SrTiO_3	?	300	3300	1650	[2, 3]
NdAlO_3	1650	22,3	58000	–33	[7]
LaAlO_3	1650	23	68000	–44	[7]
PrAlO_3	1650	23	51000	–25	[7]
ErAlO_3	1650	16	44000	–40	[7]
DyAlO_3	1650	18	38000	–34	[7]
GdAlO_3	1650	18	11000	–54	[7]
SmAlO_3	1650	20	65000	–74	[7]
YAlO_3	1650	16	68000	–59	[7]
$\text{Ca}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$	1600	44	33000	0	[10]
$0.5\text{LaAlO}_3\text{--}0.5\text{SrTiO}_3$, с 0,25 вес.% B_2O_3	1430	35	43200	–11	[11]
$0.73\text{CaTiO}_3\text{--}0.27\text{NdAlO}_3$	1450/10	45	31000	–15	[12]
$0.71\text{CaTiO}_3\text{--}0.29\text{NdAlO}_3$	1450/10	45	38400	6	[12]
$0.7\text{CaTiO}_3\text{--}0.3\text{NdAlO}_3$	1450/10	44	34800	–2	[12]
$0.67\text{CaTiO}_3\text{--}0.33\text{NdAlO}_3$	1450/10	42	43000	45	[12]

Состав	Температура спекания, °C	ε	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/°C	Литература
0.6CaTiO ₃ –0.4NdAlO ₃	1450/10	37	40700	114	[12]
0.7CaTiO ₃ –0.3NdAlO ₃ (медленное охлаждение)	1450/10	45	44000	3	[12, 24]
0.66CaTiO ₃ –0.34LaAlO ₃	1450/12	44	30000	–3	[12]
0.65CaTiO ₃ –0.35LaAlO ₃	1650	37	47000	5	[21]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng H. Microstructure and microwave properties of CaTiO₃–LaGaO₃ solid solutions / H. Zheng, G. D. C. de Gyorgyfalva, I. M. Reaney // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40, N 19. – P. 5207–5214.
2. Konishi Y. Novel dielectric wave guide components – microwave applications of new ceramic materials / Y. Konishi // Proc. IEEE. – 1991. – V. 79, N 6. – P. 726–740.
3. Wise P. L. Structuremicrowave property relations in (Sr_xCa_{1–x})_n1TinO_{3n}1 / P. L. Wise, I. M. Reaney, W. E. Lee [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 10. – P. 1723–1726.
4. Philips J. M. Comparison of Ba₂YCu₃O_{7–d} thin films grown on various perovskite substrate by co-evaporation / J. M. Philips, M. P. Siegel, R. B. Dover [et al.] // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 10. – P. 2650–2657.
5. Shimada T. Microwave dielectric properties of lanthanum aluminate ceramics and single crystals / T. Shimada, K. Kakimoto, H. Ohsato // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25, N 12. – P. 2901–2905.

6. Zuccaro C. Microwave absorption in single crystals of lanthanum aluminate / C. Zuccaro, W. Winter, N. Klein [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82, N 11. – P. 5695–5704.
7. Cho S.-Y. Microwave dielectric properties and applications of rare earth aluminates / S.-Y. Cho, I.-T. Kim, K. S. Hong // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14, N 1. – P. 114–119.
8. Hsu C.-S. Effect of CuO additive on sintering and microwave dielectric behaviour of LaAlO₃ ceramics / C.-S. Hsu, C.-L. Huang // Mater. Res. Bull. – 2001. – V. 36, N 11. – P. 1939–1947.
9. Huang C.-L. Influence of V₂O₅ additions to NdAlO₃ ceramics on sintering temperature and microwave dielectric properties / C.-L. Huang, Y.-C. Chen // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, N 1. – P. 167–173.
10. Jancar B. Microwave dielectric properties of CaTiO₃–NdAlO₃ ceramics / B. Jancar, D. Suvorov, M. Valant // J. Mater. Sci. Lett. – 2001. – V. 20, N 1. – P. 71–72.
11. Huang C.-L. Improved high Q value of 0.5LaAlO₃–0.5SrTiO₃ microwave dielectric ceramics at low sintering temperatures / C.-L. Huang, C.-S. Hsu // J. Mater. Res. Bull. – 2001. – V. 36, N 15. – P. 2677–2687.
12. Suvorov D. CaTiO₃-based ceramics: Microstructural development and dielectric-properties / D. Suvorov, M. Valant, B. Jancar [et al.] // Acta Chimi. Slov. – 2001. – V. 48, N 1. – P. 87–99.
13. Feteira A. Structure and microwave dielectric properties of Ca_{1-x}Y_xTi_{1-x}Al_xO₃ (CYTA) ceramics / A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan // J. Mater. Res. – 2005. – V. 20, N 9. – P. 2391–2399.
14. Nenesheva E. A. Microwave dielectric properties of ceramics based on CaTiO₃–LnMO₃ system (Ln=La, Nd; M=Al, Ga) / E. A. Nenesheva, L. P. Mudroliuba, N. F. Kartenko // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, N 4. – P. 2443–2448.
15. Kim E. S. Effects of structural characteristics on microwave dielectric properties of (1-x)Ca_{0.85}Nd_{0.1}TiO₃–xLnAlO₃ (Ln=Sm, Er, and Dy) ceramics / E. S. Kim,

- B. G. Chun, D. H. Kang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V. 27, N 8-9. – P. 3005–3010.
16. Liu Y. Q. Dielectric and mechanical characteristics of lanthanum aluminate ceramics with strontium niobate addition / Y. Q. Liu, X. M. Chen // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – V. 24, N 7. – P. 1999–2004.
17. Sefat A. S. High resolution EELS study of the vacancy doped metal /insulator system $\text{Nd}_{1-x}\text{TiO}_3$ $x=0-0.33$ / A. S. Sefat, G. Anow, M.-Y. Wu [et al.] // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178, N 4. – P. 1008–1016.
18. Lim D. G. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{TiO}_2$ system / D. G. Lim, B. H. Kim, T.-G. Kim [et al.] // Mater. Res. Bull. – 1999. – V. 34, N 10-11. – P. 1577–1582.
19. Cohn S. B. Microwave Bandpass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators / S. B. Cohn // IEEE Trans. MTT. – 1968. – V. 16, N 4. – P. 218–227.
20. Cho S.-Y. Mixture like behaviour in the microwave dielectric properties of the $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ system / S.-Y. Cho, K. S. Hong, K. H. Ko // Mater. Res. Bull. – 1999. – V. 34, N 4. – P. 511–516.
21. Moon J. H. Sintering behaviour and microwave dielectric properties of $(\text{Ca},\text{La})(\text{Ti},\text{Al})\text{O}_3$ ceramics / J. H. Moon, H. M. Jung, H. S. Park [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38, N 12A. – P. 6821–6827.
22. Philips J. M. Comparison of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-d}$ thin films grown on various perovskite substrate by co-evaporation / J. M. Philips, M. P. Siegel, R. B. Dover [et al.] // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 10. – P. 2650–2657.
23. Khalyavin D. Structure sequence in the $\text{CaTiO}_3\text{--LaAlO}_3$ microwave ceramics- Revised / D. Khalyavin, A. N. Salak, A. M. R. Senos [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – V. 89, N 5. – P. 1721–1723.
24. Jancar B. Characterisation of $\text{CaTiO}_3\text{--NdAlO}_3$ dielectric ceramics / B. Jancar, D. Suvorov, M. Valant [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, N 9. – P. 1391–1400.

БАРИЙ-ЛАНТАНОИДНЫЕ ТИТАНАТЫ

Первая информация о материалах, которые в СВЧ диапазоне характеризуются высокой проницаемостью ($\epsilon \sim 80$), низким температурным коэффициентом проницаемости ($\text{ТК}\epsilon$) и низкими диэлектрическими потерями, была получена в 1968 г. Bolton [1], который исследовал тройную систему $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ в области, обогащенной TiO_2 . В 1973 г. был опубликован первый патент США [2], относящийся к материалам тройной системы $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, легированным малыми концентрациями Bi_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , и которые характеризовались высокими проницаемостями ($\epsilon \sim 50-90$) и низкими $\text{ТК}\epsilon = (-150-150) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Позже Мудролюбова с коллегами опубликовала ряд патентов, в которых в тройной системе $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ оксид неодима частично замещали оксидами самария [3], лантана [4] висмута [5], смесью оксидов висмута и лантана [6] и которые характеризовались высоким уровнем электрофизических свойств в высокочастотном диапазоне (до 1 МГц). В литературе были разноречивые данные относительно структуры этих соединений. Kolar с соавторами [7] при исследовании тройной системы $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ указывал на существование соединений $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{BaO}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2 = 1:1:3$) и $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ($\text{BaO}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2 = 1:1:5$). Авторы [8] исследовали систему $\text{BaTiO}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-3\text{TiO}_2$ и показали, что образуется соединение $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Ориентировочная диаграмма фазовых равновесий системы $\text{BaTiO}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3-3\text{TiO}_2$ получена авторами [8] представлена на рис. 6.1. Аналогичные результаты были получены и при использовании других типов редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы. При соотношении $\text{BaTiO}_3:(\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2) = 1:1$ ($\text{Ln} - \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu}$) наблюдается одна фаза с той же структурой, что и в случае $\text{Ln}-\text{Nd}$. Авторами [8] было также показано, что в иттриевой подгруппе лантаноидов в системах $\text{BaTiO}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-3\text{TiO}_2$ ($\text{Ln} - \text{Gd, Dy, Ho, Yb, а также Y}$) при концентрациях исходных соединений 1:1

образуются две фазы со структурами перовскита и пироклора соответственно. В этой же работе [8] было сделано предположение, что полученное соединение имеет структуру перовскита с ромбическим искажением решетки, что не согласовалось с данными работы [7].

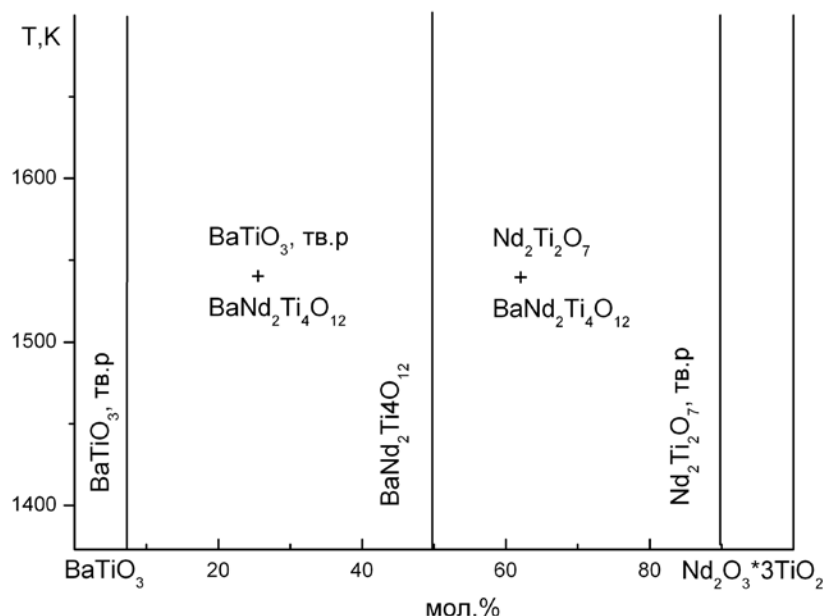


Рис. 6.1. Ориентировочная диаграмма фазовых равновесий в системе BaTiO₃-Nd₂O₃-3TiO₂ (образцы получены методом совместного осаждения) [8].

В работах [7, 9], в отличие от [8], индиферирование порошкограмм выполнено с использованием рентгенограмм качания монокристаллов, что позволило, исходя из закона погасания, определить возможную пространственную группу (*Pba2* или *Pbam*) и количество формульных групп в элементарной ячейке ($Z = 4$). Сопоставление данных о параметрах кристаллической решетки и удельной плотности соединения BaNd₂Ti₅O₁₄ [7] с соответствующими данными для BaNd₂Ti₄O₁₂ [9] привело к выводу об их идентичности. С другой стороны, сопоставление межплоскостных расстояний и интенсивностей линий в работах [8] и [9] указывало на практически полное сходство структуры, соответствующих материалам, отличающихся по составу. На этом основании авторы [8, 9] утверждали, что полученные соединения соответствуют формуле BaNd₂Ti₄O₁₂. Более того, авторы [9] сделали

предположение о широкой области гомогенности соединения $\text{BaNd}_2\text{O}_4\text{xTiO}_2$ на псевдобинарном разрезе $\text{BaNd}_2\text{O}_4\text{--TiO}_2$ тройной системы $\text{BaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ от 80 до 85 мол. % TiO_2 (т. е. от $x = 4$ до $x = 5,7$). В то же время в работе [10] утверждалось, что указанное в работах [8, 9] соединение соответствует формуле $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, а не $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Теми же авторами [9, 11, 12], которые утверждали, что исследуемые соединения соответствует формуле $\text{BaLn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в работе [13] проведено уточнение структуры этого соединения. Для этого были исследованы монокристаллы, полученные при спекании на воздухе поликристаллического образца со стехиометрией $\text{BaO} : \text{Pr}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1:1:1$ (исходные вещества Pr_6O_{11} , BaCO_3 и TiO_2). После спекания на поверхности таблетки образовывались мелкие (до 0,5 мм в длину) игольчатые светло-зеленые кристаллы. Рентгенографическое изучение монокристалла соединения Pr подтвердило симметрию и размеры элементарной ячейки, найденные в работах [7, 9], и не подтвердило данные работы [8]. Найденные значения параметров ромбической решетки равнялись $a = 22,360 \pm 0,007$, $b = 12,181 \pm 0,004$, $c = 3,832 \pm 0,004$ Å, а пространственные группы, определенные по погасаниям, определены как $Pba2$ или $Pbam$. Химический состав исследованного монокристалла соответствовал $\text{Ba}_{3,75}\text{Pr}_{9,5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. На рис. 6.2 приведена проекция структуры $\text{Ba}_{3,75}\text{Pr}_{9,5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. Найденная авторами [13] модель кристаллической структуры построена из октаэдров TiO_6 (Ti--O среднее 1,95 Å), связанных через общие вершины в бесконечные перовскитоподобные колонки, тянущиеся вдоль $[001]$ и имеющие в сечении размеры 3×3 октаэдра (группы $[\text{Ti}_9\text{O}_{27}]_\infty$ сцеплены также общими вершинами, причем каждая последующая колонка смещена по отношению к предыдущей вдоль $[001]$ на один октаэдр. При этом образуются зигзагообразные слои из колонок $[\text{Ti}_9\text{O}_{27}]_\infty$, тянущиеся вдоль $[010]$. Исходные слои, а также слои, связанные с ними плоскостью скольжения типа a , сцеплены между собой в трехмерный каркас через общие вершины октаэдров. Сцепление осуществлялось по мотиву, характерному для тетрагональных вольфрамовых бронз [14]. Это приводит к реализации в структуре бесконечных, вытянутых

вдоль $[001]$, пентагональных канальных пустот, четырехкратные катионные позиции в которых на $\sim 80\%$ статистически заполнены крупными катионами (полиэдр-одиннадцативершинник). Найденные средние расстояния металл-кислород в этих позициях $2,84 \text{ \AA}$ (при разбросе $2,45\text{—}3,11 \text{ \AA}$) позволил полагать, что в них локализованы атомы Ва ($1'$) ($3,25$ Ва на ячейку). Позиции крупных катионов внутри перовскитоподобных колонок (восемь на элементарную ячейку), а также позиции между октаэдрами двух соседних колонок, сцепленных вдоль $[010]$ (две на ячейку), статистически заселены атомами Pr и оставшимися атомами Ва. Расстояния $M\text{—}O$, где $M = \text{Pr}, \text{Ba}$, в пределах $2,33\text{—}3,20 \text{ \AA}$ при среднем значении $2,62 \text{ \AA}$. Исходя из этого, строение соединения было описано формулой $\text{Ba}_{3.25}[\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{9.5}][\text{Ti}_9\text{O}_{27}]$ что хорошо согласовывалось со стехиометрией, найденной методом рентгеноспектрального анализа.

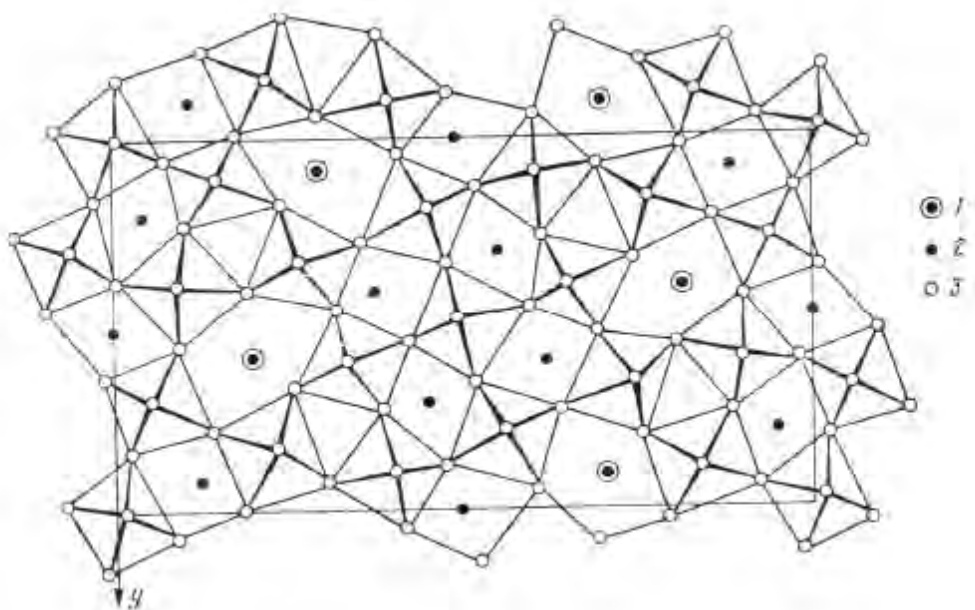


Рис. 6.2. Проекция структуры $\text{Ba}_{3.75}\text{Pr}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ на плоскость xy . 1 — атомы Ва ($1'$); 2 — атомы Pr и остальные атомы Ва; 3 — атомы кислорода [13].

Крупные катионы $M = \text{Ba}^{2+}$ или Ln^{3+} , занимающие позиции внутри перовскитоподобных блоков и в пустотах пятиугольного и четырехугольного профиля между блоками, характеризовались частичным разупорядочением, что

не исключало наличия области гомогенности у рассматриваемых фаз. Кристаллохимический анализ структуры позволял предположить, что при полном упорядочении Ba^{2+} и Ln^{3+} в структуре более крупные катионы Ba^{2+} будут стремиться в более объемные пустоты, расположенные между перовскитоподобными блоками (одна из четырехкратных и двукратная позиция). Более мелкие катионы Ln^{3+} локализуются в менее объемных двух оставшихся четырехкратных позициях внутри перовскитоподобных блоков. Состав фаз в этом случае будет отвечать формуле $Ba_{3.25}[Ba_{0.5}Pr_{9.5}][Ti_9O_{27}]$. Показано, что исследованная фаза $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ представляла собой один из промежуточных составов фазы с общей формулой $Ba_{6-x}Pr_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$.

Тем не менее, позже, на основании рентгенофазового и химического анализов, а также измерения электрофизических свойств образцов $BaO-Ln_2O_3-nTiO_2$ ($Ln — La, Nd; 3 \leq n \leq 5,5$) авторы [15] утверждали, что существуют соединения $BaLn_2Ti_3O_{10}$ и $BaLn_2Ti_4O_{12}$. Кроме того, они утверждали, что соединения типа $BaLn_2Ti_4O_{12}$ ($Ln — La, Nd$) не обладают областью гомогенности по титану.

В то же время, изучая игольчатую текстуру второго рода в керамических пленках на основе $BaO-Ln_2O_3-4TiO_2$ авторы [16] установили, что соотношение компонентов в кристаллах основной фазы пленок соответствовало соединению $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$, как это указывали авторы [13].

Авторами [17] была изучена область гомогенности фаз $Ba_{6-x}Pr_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ в ряду Ln . Как показали данные рентгенографических исследований, из всех изученных фаз в ряду от La до Gd наибольшей областью гомогенности характеризуется фаза с $Ln = La$, для которой x лежит в пределах от 0 до 3,0. При более высоких значениях x образцы не однофазны. По мере продвижения по ряду Ln границы однофазной области сужаются. Для $Ln = Pr, Nd$ x лежит в пределах от 0 до 2,25, для Sm и Eu — от 0 до 1,5, для Gd образцы однофазны лишь при $x = 0$, т. е. фаза соответствует полному упорядочению катионов Ba и Ln (состав $Ba_6Gd_8Ti_{18}O_{54}$). В табл. 6.1 приведены значения параметров ромбической решетки фаз в ряду Ln от La до Gd при $x = 0$.

Таблица 6.1. Параметры элементарной ячейки ($Z = 4$) фаз $\text{Ba}_{6-x}\text{Pr}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 0$) [17].

Соединение	Параметры решетки, Å			Объем ячейки, Å ³
	a	b	c	
$\text{Ba}_6\text{La}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	22,460	12,285	7,736	2134,5
$\text{Ba}_6\text{Pr}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	22,417	12,233	7,706	2113,2
$\text{Ba}_6\text{Nd}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	22,343	12,213	7,696	2100,0
$\text{Ba}_6\text{Sm}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	22,385	12,186	7,688	2097,2
$\text{Ba}_6\text{Eu}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	22,334	12,139	7,658	2076,2
$\text{Ba}_6\text{Gd}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	22,340	12,118	7,625	2064,2

На рис. 6.3 представлена фазовая диаграмма тройной системы $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$.

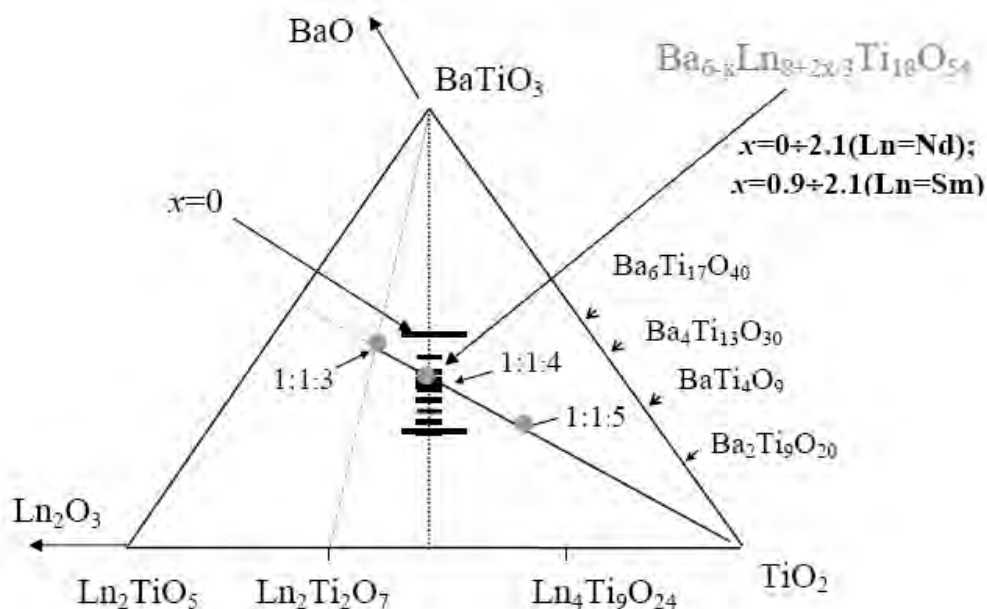


Рис. 6.3. Фазовая диаграмма тройной системы $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [7, 11].

Таким образом, результаты, кристаллохимических исследований, проведенные авторами [13, 17], позволил окончательно установить, что в тройных системах $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($\text{La} = \text{La}-\text{Gd}$) образуются твердые растворы типа $\text{Ba}_{6-x}\text{Pr}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. Соединения $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ не существуют, а состав $\text{BaLn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ является фазой, принадлежащей твердому раствору $\text{Ba}_{6-x}\text{Pr}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (BLTss), при $x = 1,5$ и имеет химическую формулу $\text{Ba}_{4.5}\text{La}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

Позже Ohsato и др. [18] подтвердили образование твердых растворов $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. Кристаллическая структура $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, которая показана на рис. 6.4, также включала элементы структуры типа перовскита [17—20]. В этой структуре октаэдры, как и в перовските, соединяются своими вершинами в параллельные прямолинейные цепочки. Однако кислородные октаэдры, в отличие от структуры перовскита, соединяются таким образом, что образуют пяти-, четырех- и треугольные каналы, в которых могут располагаться ионы А, имея при этом координационные числа 15, 12, 49, соответственно. Эта структура позволяет проводить в широких пределах изо- и гетеровалентные замещения в катионных подрешетках, управлять количеством незаполненных кристаллографических положений в подрешетке А, влиять на частичное перераспределение ионов А между пяти-, четырех- и треугольными каналами и, как следствие, управлять электрофизическими свойствами в СВЧ-диапазоне, включая температурный характер электрофизических свойств.

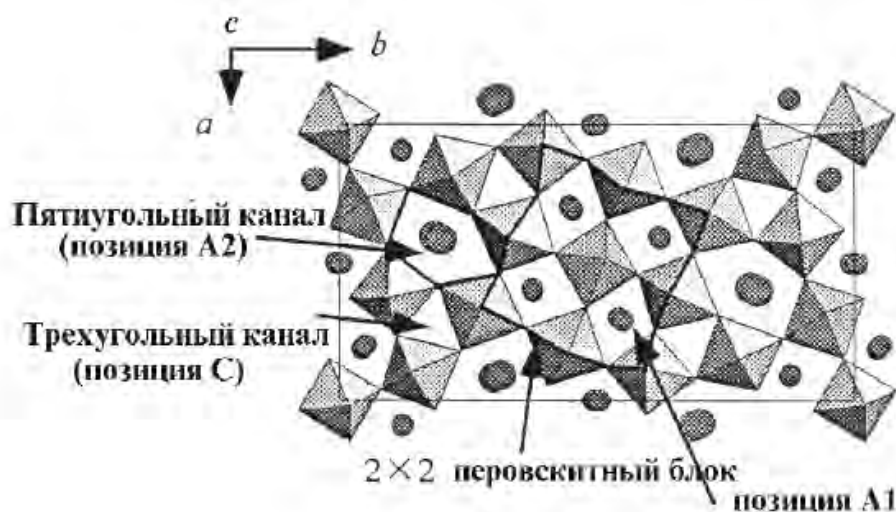


Рис. 6.4. Перовскитоподобная структура твердых растворов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ [19].

При исследовании материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La—Gd}$), кристаллизующихся в структуре КВ-бронзы, особое внимание было уделено изучению реакции образования и аномальному поведению температурных характеристик диэлектрических параметров. Следует отметить, что знания о

реакциях, которые протекают при синтезе соединений, могут позволить уменьшить диэлектрические потери. Образование материалов системы $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ ($Ln = Nd, Sm$) при использовании метода твердофазных реакций изучалось на составах, соответствующих $x = 0,75, 1,5, 2,0$ [21]. В качестве исходных реагентов использовали $BaCO_3$, Nd_2O_3 , Sm_2O_3 и TiO_2 . Было показано, что это — многостадийный процесс, который сопровождается образованием промежуточных фаз, например, $Ln_2Ti_2O_8$, $BaTi_4O_9$, $BaTiO_3$ [21]. Было показано, что независимо от величины x вначале образуется фаза $Ba_{3,9}Ln_{9,4}Ti_{18}O_{54}$, которая принадлежит твердым растворам $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ и соответствует максимальному значению x . Образование остальных фаз, принадлежащих области твердых растворов типа $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$, происходит в результате взаимодействия промежуточных фаз $Ba_{3,9}Ln_{9,4}Ti_{18}O_{54}$ и метатитаната бария ($BaTiO_3$). Фаза $Ba_{3,9}Ln_{9,4}Ti_{18}O_{54}$ так же, как и другие фазы системы $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$, кристаллизуется в структуре KW-бронзы, что делает невозможным идентификацию фазы $Ba_{3,9}Ln_{9,4}Ti_{18}O_{54}$ только по данным рентгенофазового анализа. Поэтому авторы [21] дополнительно использовали EDS- и TEM-анализ. Последние показали, что даже когда весь $BaTiO_3$ прореагировал, гомогенность материалов еще не была достигнута (рис. 6.5, а). Если время спекания керамики было относительно коротким, в образцах присутствовала фаза, например, $Ba_{3,9}Sm_{9,4}Ti_{18}O_{54}$ (рис. 6.5, а), которая соответствовала низким и высоким значениям x в пределах образования твердых растворов $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$. Концентрация структурных дефектов уменьшалась, а гомогенность материалов системы $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ увеличивалась только в случае длительного времени спекания керамики (3 ч) (рис. 6.5, б).

Электрофизические характеристики $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ сильно зависели от ионов в подрешетки А (rA) [21—26]. При изменении редкоземельного иона в подрешетке А от La до Gd уменьшалась величина диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) в BLTss. В то же время температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ($TK\epsilon$)

увеличивался и изменял знак в ряду редкоземельных ионов, которые располагались в подрешетке А, при переходе от Nd до Sm [23, 24].

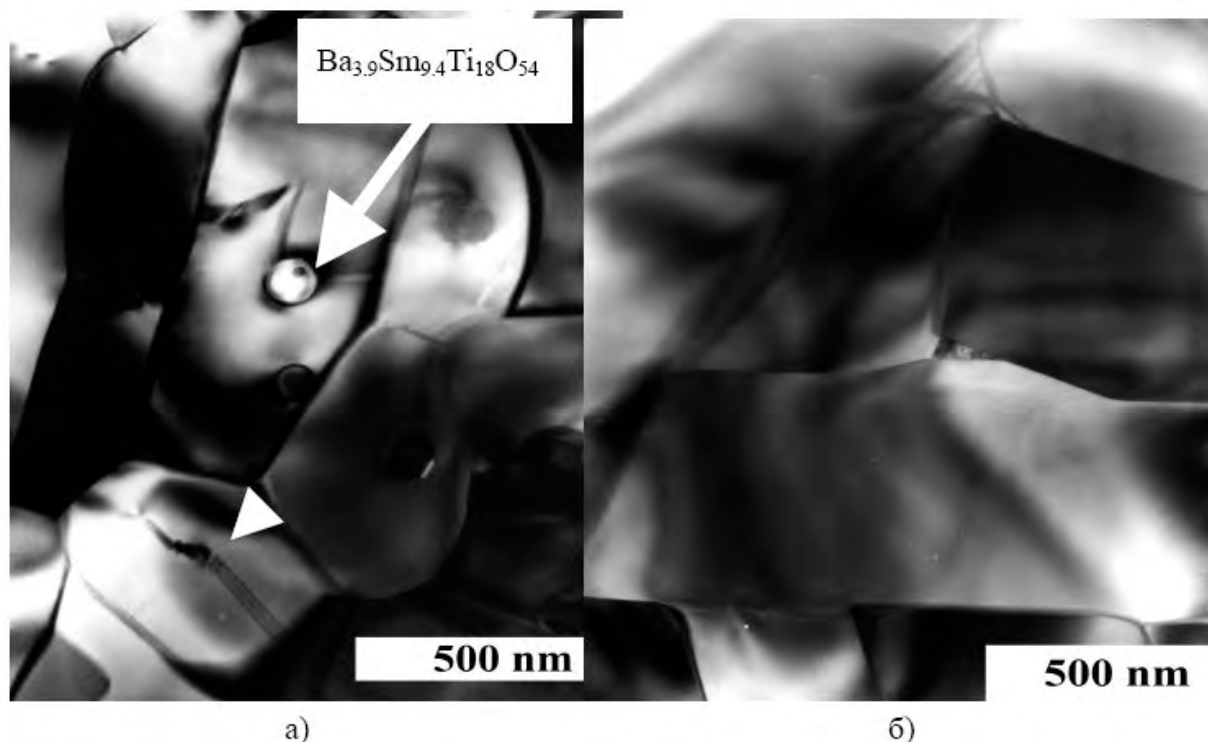


Рис. 6.5. Результаты ТЕМ-анализа керамики $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$; время спекания 1 ч (а), более 3 ч (б) [21].

Авторы [24, 26] исследовали диэлектрические свойства материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, где Ln — La, Pr, Nd, Sm; $x = 1,5$ на низких частотах (10^3 — 10^6 Гц) и выявили низкотемпературную релаксацию, которая наиболее сильно выражена в лантан содержащем соединении, которая постепенно исчезает в ряду La–Pr–Nd–Sm.

В области 15—40 К в соединении $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ обнаружены температурные максимумы ϵ и $\text{tg}\delta$, смещающиеся с ростом частоты в область более высоких температур. При этом величина ϵ в максимуме снижается, а $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ повышается (рис. 6.6) [24].

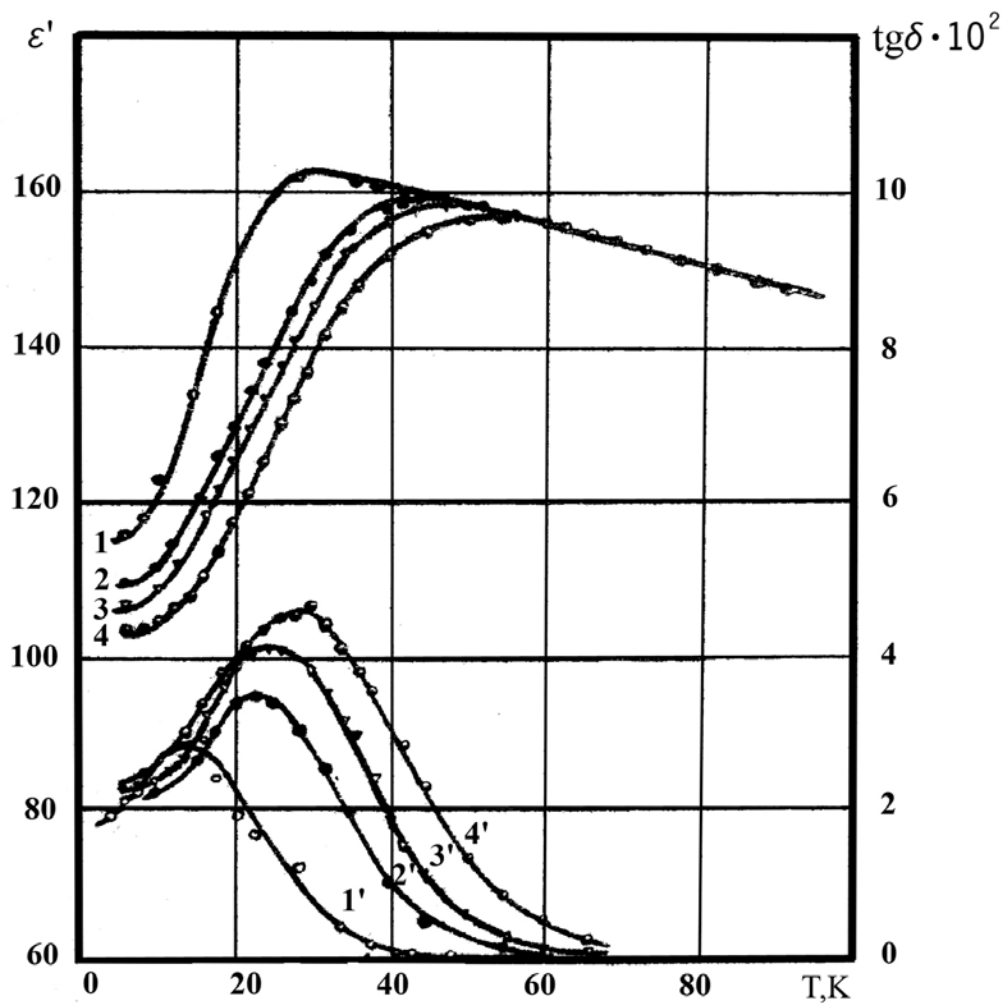


Рис. 6.6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1—4) и потерь $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на различных частотах:
1, 1' — 10^3 , 2, 2' — 10^4 , 3, 3' — 10^5 , 4, 4' — 10^6 Гц [24].

Проведение измерений материалов системы $\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ в диапазоне радиочастот показывает повышение значения $\text{tg}\delta$ в диапазоне низких частот, уменьшающиеся с ростом частоты (рис. 6.7).

На частоте 10 МГц $\text{tg}\delta = (2 \div 5) \cdot 10^{-4}$ для различных материалов (рис. 6.7). При этом наблюдается незначительная дисперсия ϵ' . Такое поведение диэлектрических характеристик свидетельствует, скорее всего, о том, что они в значительной мере определяется проводимостью σ .

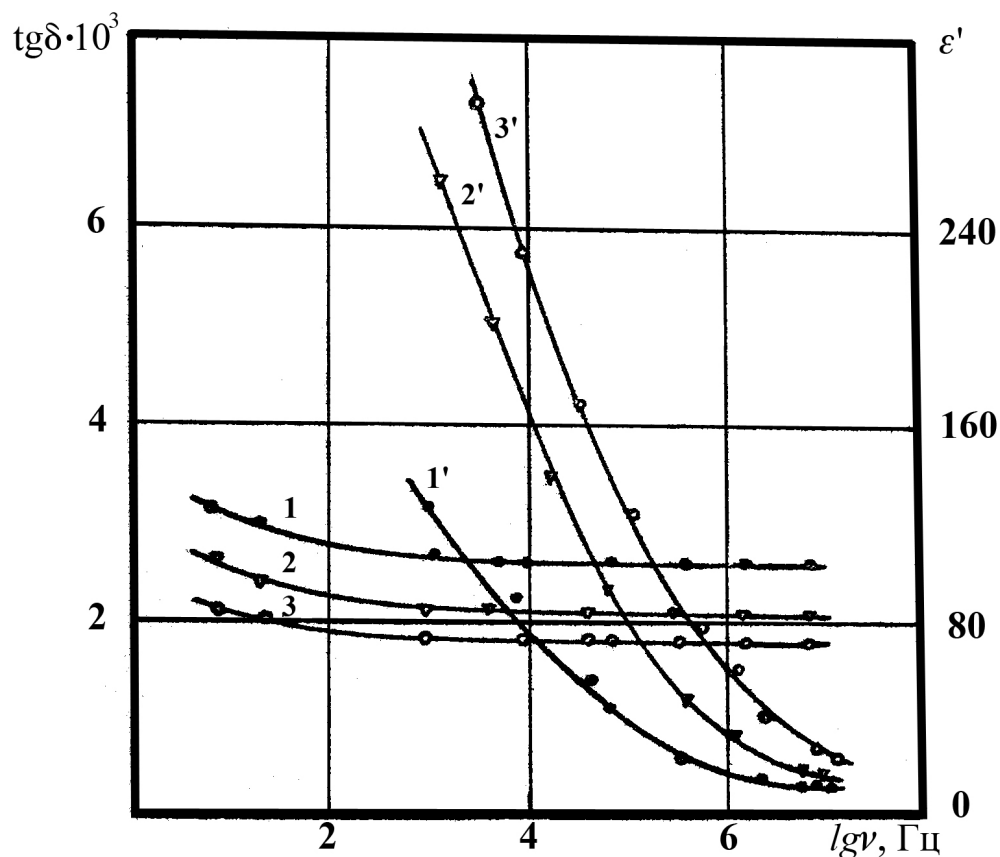


Рис. 6.7. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (1, 2, 3) и потерь (1', 2', 3') соединений $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1, 1'), $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (2, 2') и $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (3, 3') при $T = 295 \text{ K}$.

Температурная зависимость ε' и $\text{tg}\delta$ имеет монотонный характер (рис. 6.8). $\text{TK}\varepsilon$ при изменении РЗЭ. уменьшается в ряду от La до Sm по абсолютной величине и становится положительным в случае $\text{Ln} = \text{Sm}$ вплоть до 800 K, что, видимо, можно объяснить влиянием релаксационных процессов.

Электрофизические свойства в СВЧ диапазоне существенно отличаются от результатов низкочастотных исследований. В частности, для $\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1,5$) в СВЧ впервые был обнаружен сильно размытый пик на температурной зависимости проницаемости при $T \sim 520 \text{ K}$ (рис. 6.9) [24].

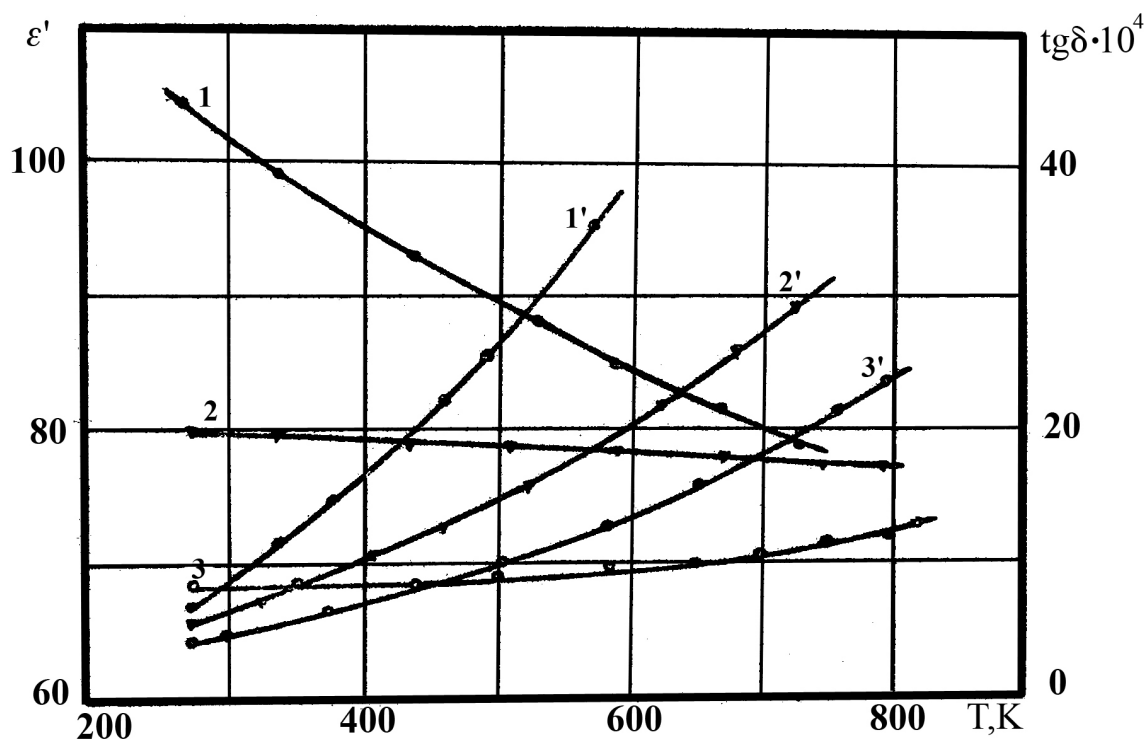


Рис. 6.8. Зависимость диэлектрической проницаемости (1, 2, 3) и потерь (1', 2', 3') от температуры в соединениях $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1, 1'), $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (2, 2') и $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (3, 3') на частоте 1 МГц.

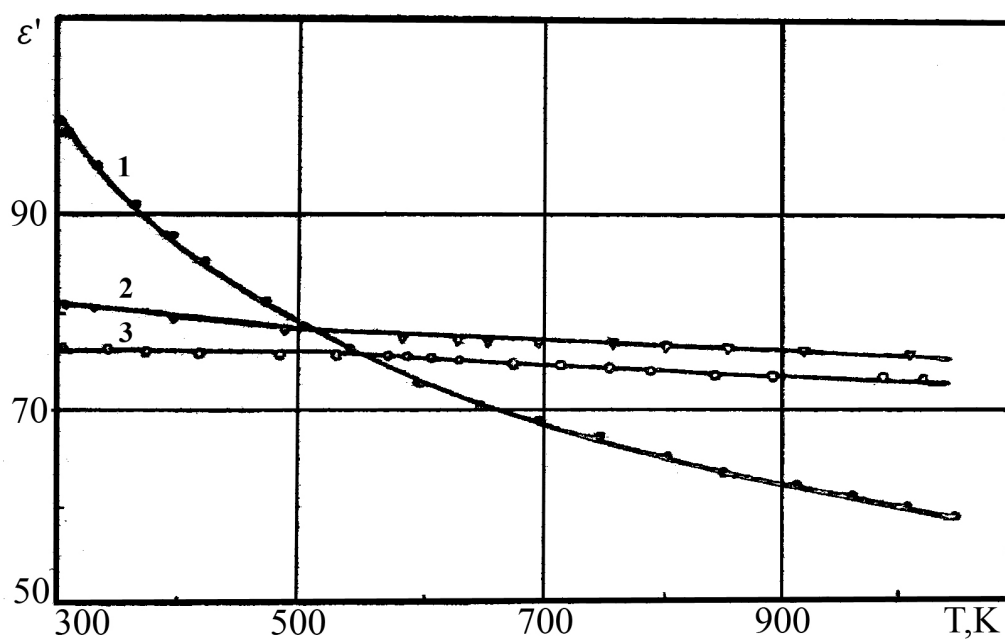


Рис. 6.9. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости соединений $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1), $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (2) и $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (3) на частоте 1 МГц.

Было показано, что положение этого максимума зависит от содержания оксида титана в системе $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-}n\text{TiO}_2$ [27]. Максимум проницаемости $\varepsilon(T)$ смещался в сторону низких температур по мере уменьшения значения n (рис. 6.10). На положение максимума проницаемости $\varepsilon(T)$ также влияет частичное замещение бария кальцием в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-}4.5\text{TiO}_2$ (рис. 6.11). Параметры кристаллической решетки и значение $Q \cdot f$ при этом изменяются незначительно, в то время как наблюдаются заметные изменения температурного коэффициента проницаемости (рис. 6.11).

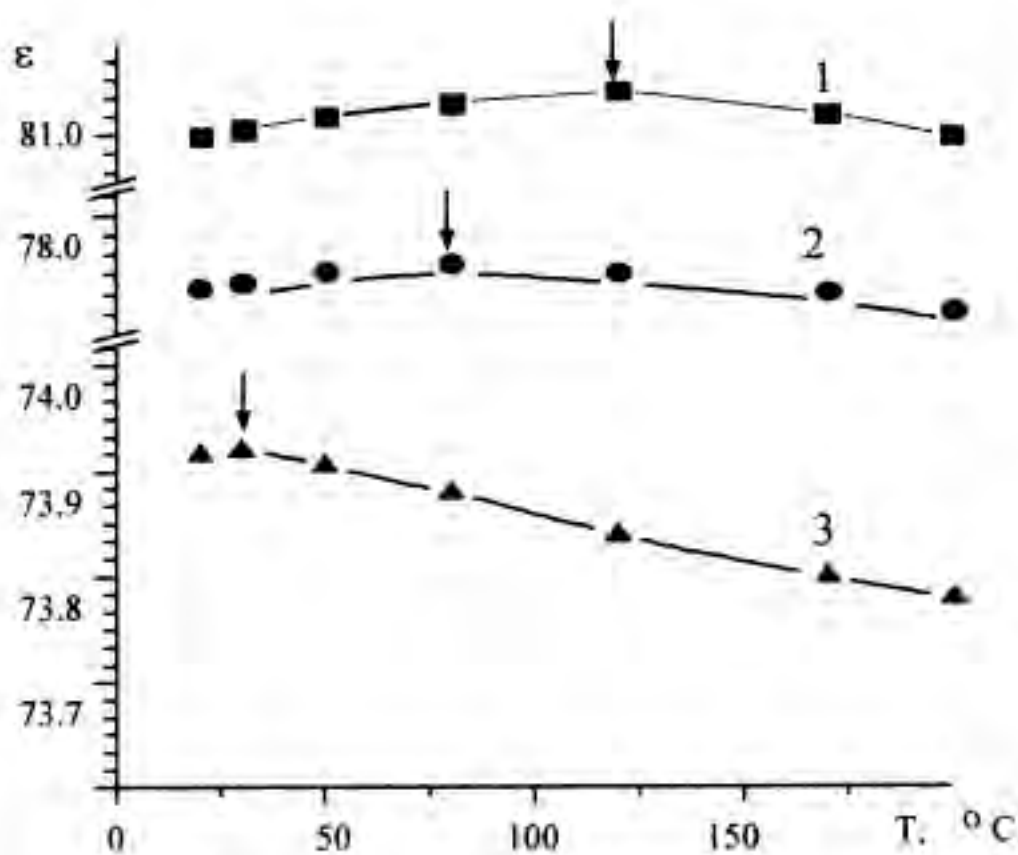


Рис. 6.10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материалов системы $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-}n\text{TiO}_2$ на частоте 10 ГГц [27].

Можно заключить, что наблюдавшийся в $\text{Ba}_{4/5}\text{Sm}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ рост ε с температурой выше 520 К на частоте 1 МГц связан с релаксационными процессами. Диэлектрические потери в различных БЛТ на частоте 12 ГГц характеризуются величиной $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$ (рис. 6.12). Причем величина $\text{tg}\delta$ уменьшается в ряду от La до Sm. Для Nd и Sm-содержащих материалов

диэлектрические потери слабо зависят от температуры, однако, при повышенных температурах $\text{tg}\delta$ незначительно возрастает, что обусловлено, вероятно, решеточным ангармонизмом.

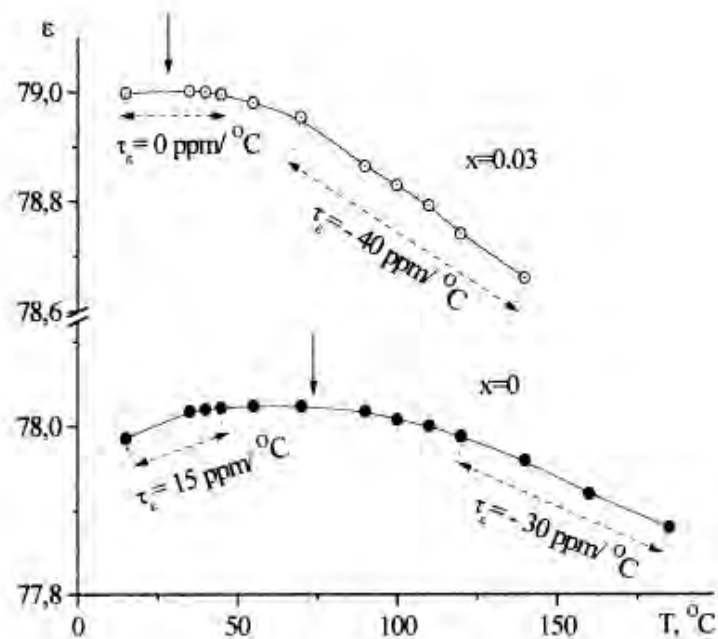


Рис. 6.11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материалов системы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-4.5\text{TiO}_2$ на частоте 10 ГГц [27].

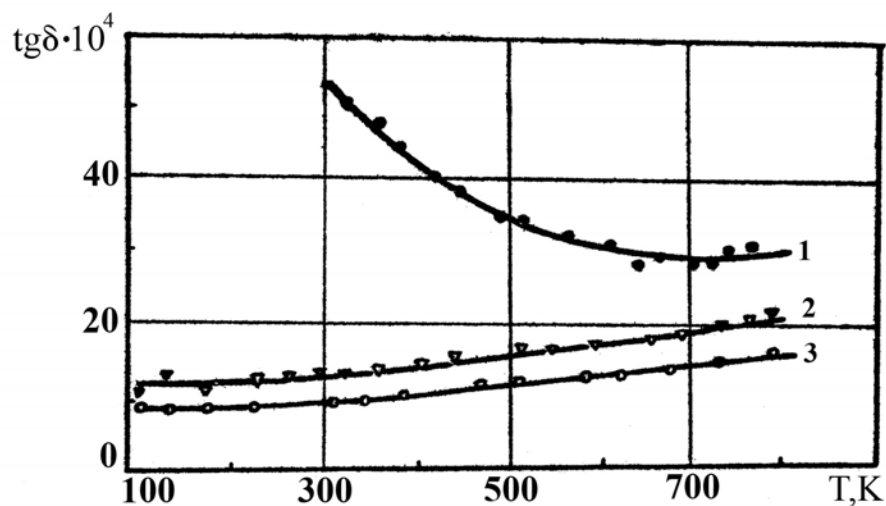


Рис. 6.12. Температурная зависимость диэлектрических потерь на частоте 12 ГГц в различных БЛТ: $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1), $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (2) и $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (3) [25].

Позже были выявлены аномалии в температурных зависимостях диэлектрических параметров (ϵ , $\text{tg}\delta$) и в остальных материалах системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ в СВЧ диапазоне [25, 28].

Для лантан содержащих BLT аномалии на температурных зависимостях диэлектрических параметров (ϵ , $\text{tg}\delta$) наблюдаются ниже $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6.13) [25]. Температурное положение этих аномалии в системе твердых растворов $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ изменяется с изменением x .

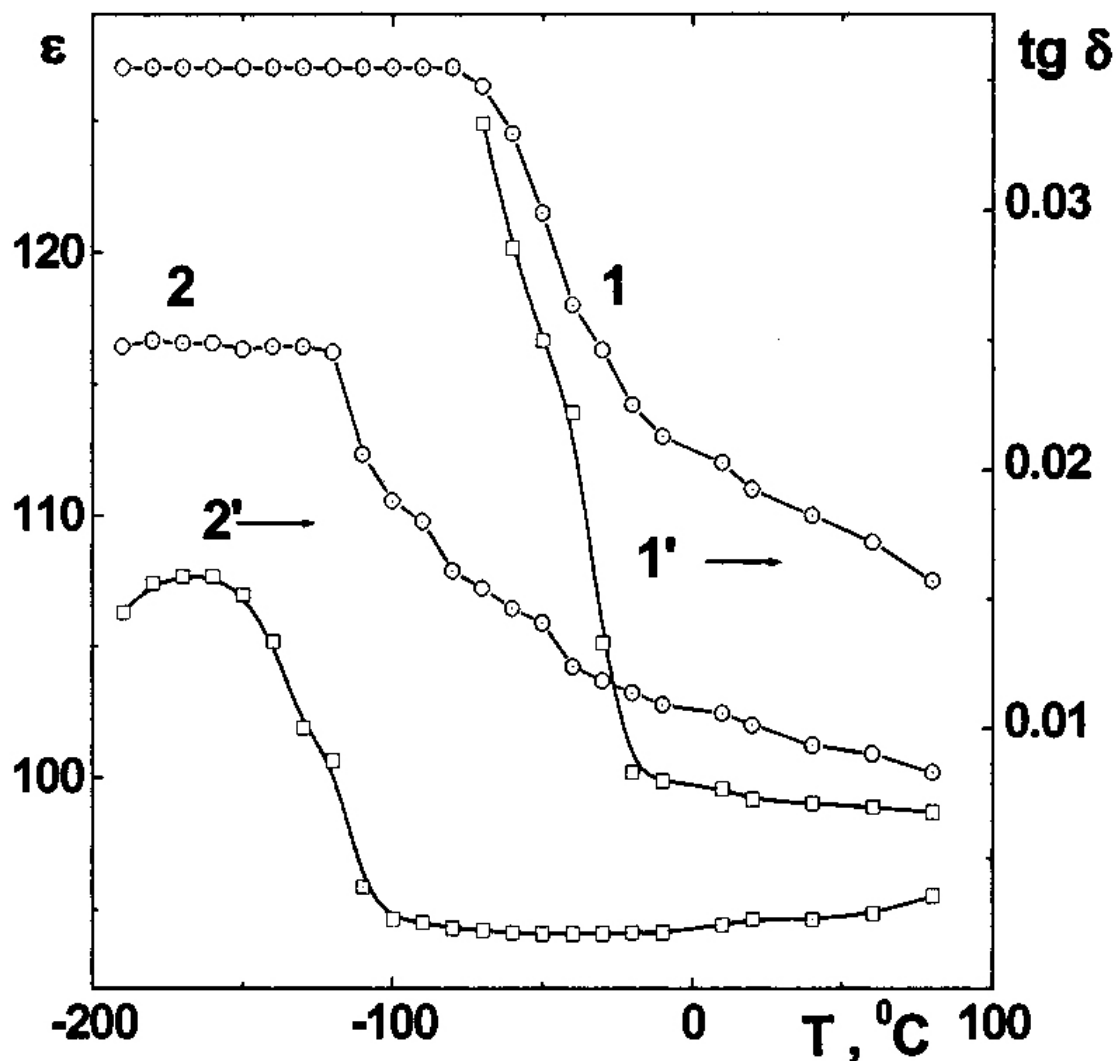


Рис. 6.13. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1), (2) и диэлектрических потерь (1'), (2') материалов состава $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1,5$ (1), (1') и $2,0$ (2), (2')) на частоте 10 ГГц [25].

Подобные аномалии диэлектрических параметров также наблюдались в случае неодим содержащих материалов (рис. 6.14). Аналогично, как и в случае

лантансодержащих материалов температурные положения аномалий не изменяется с повышением частоты измерений.

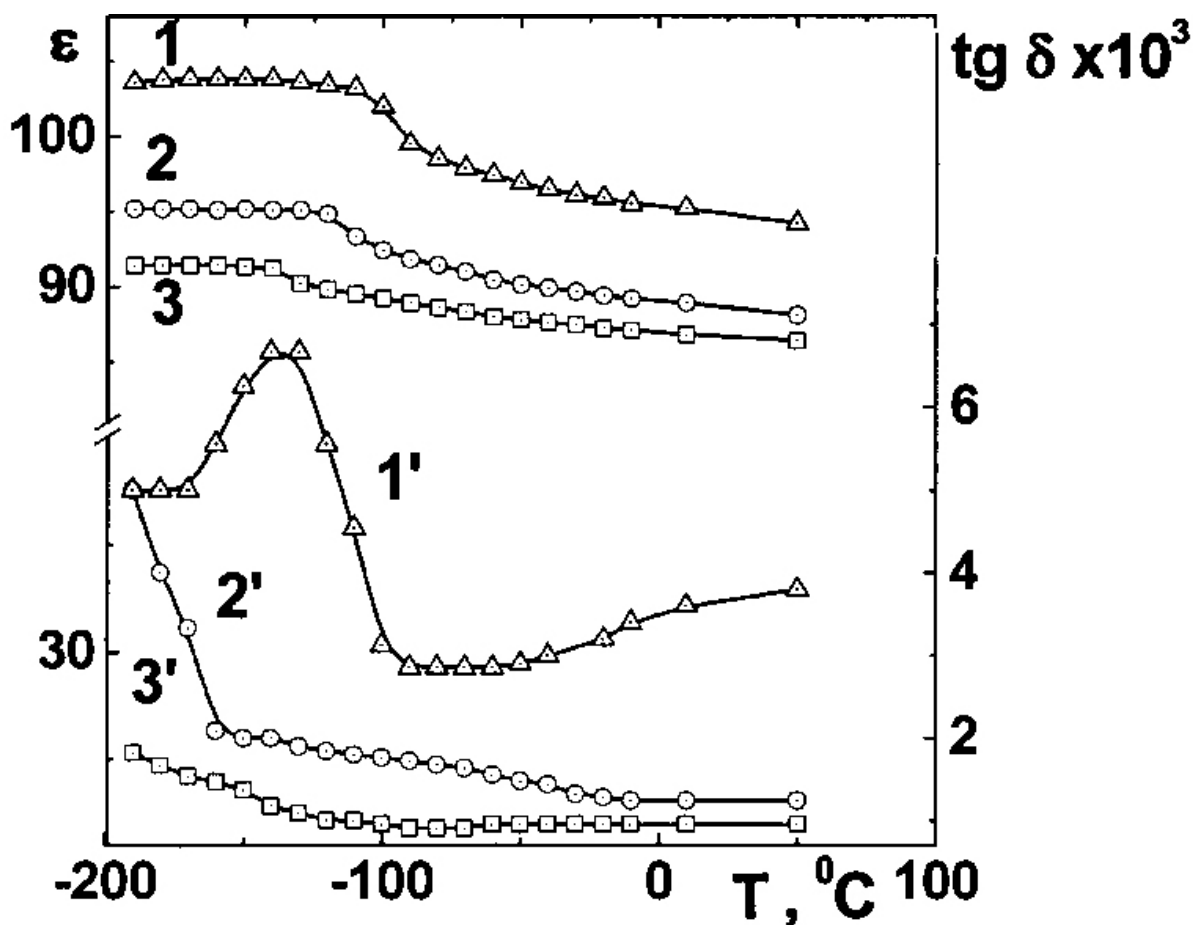


Рис. 6.14. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1) — (3) и диэлектрических потерь (1') — (3') материалов состава $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 0,75$ (1), (1'), 1,5 (2), (2') и 2,0 (3), (3')) на частоте 10 ГГц [25].

В соответствии с данными авторов [28], в самарий содержащих материалах на температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдается размытый максимум в районе $+120 — +70$ °С, положение которого зависит от величины x (рис. 6.15). Следует отметить, что подобное поведение диэлектрических параметров наблюдается в сегнето- или антисегнетоэлектриках. Однако в случае BLT петли гистерезиса отсутствовали, и не выполнялся закон Кюри-Вейсса.

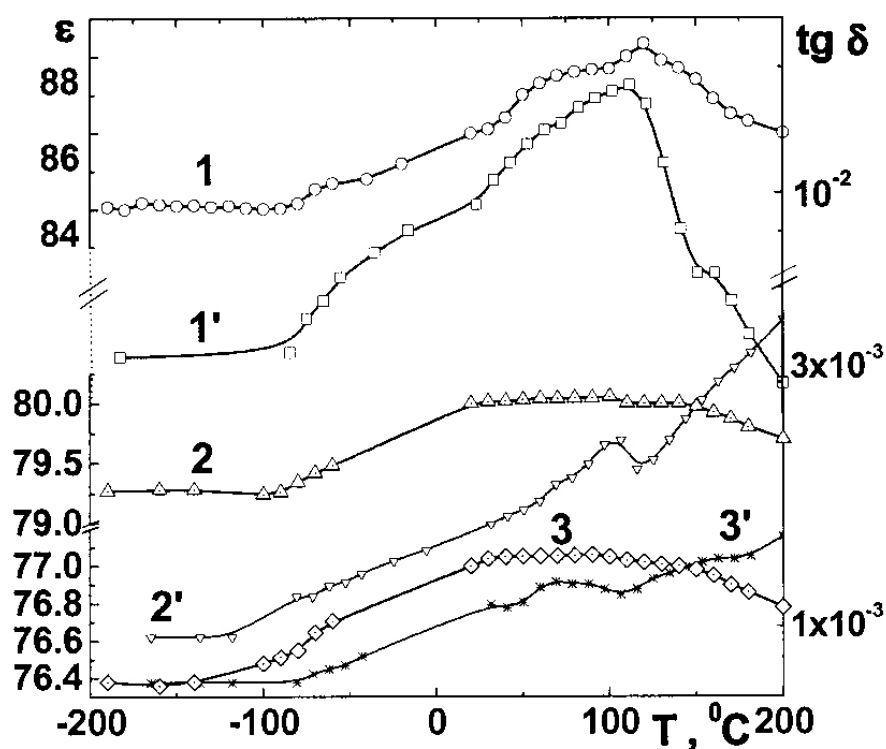


Рис. 6.15. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1) — (3) и диэлектрических потерь (1') — (3') материалов состава $\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 0,75$ (1), (1'), 1,5 (2), (2') и 2,0 (3), (3')) на частоте 10 ГГц [25].

В случае гадолиний содержащих материалов соединение, как было указано выше, существует только при $x = 1,5$ и соответствует $\text{Ba}_{4,5}\text{Gd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. На рис. 6.16 показано, что размытые максимумы на температурных зависимостях диэлектрических параметров наблюдаются при температуре $T \sim 120\text{—}160\text{ }^\circ\text{C}$.

Температурные зависимости диэлектрических параметров материалов $\text{Ba}_{4,5}\text{Ln}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (Ln — La, Nd, Sm, Gd и $x = 1,5$) на 10 ГГц представлены на рис. 6.17.

Исследование в субмиллиметровом диапазоне подтверждается наличием аномалий на температурных зависимостях диэлектрических параметров БЛТ. На рис. 6.18, а приведены результаты измерения значения α $\text{Ba}_{4,5}\text{La}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ при низких температурах. Величина затухания в максимуме более чем в два раза увеличивается по сравнению с комнатной температурой и достигает значения

$\alpha = 24$ дБ/мм. При повышении частоты величина ε'' растет, но положение температурного максимума не изменяется (рис. 6.18, б)

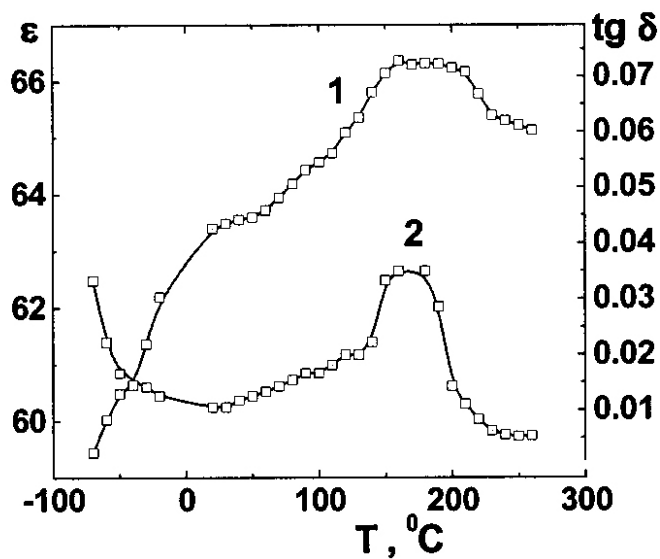


Рис. 6.16. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1) и диэлектрических потерь (2) материала состава $\text{Ba}_{4.5}\text{Gd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1,5$) на частоте 10 ГГц [25].

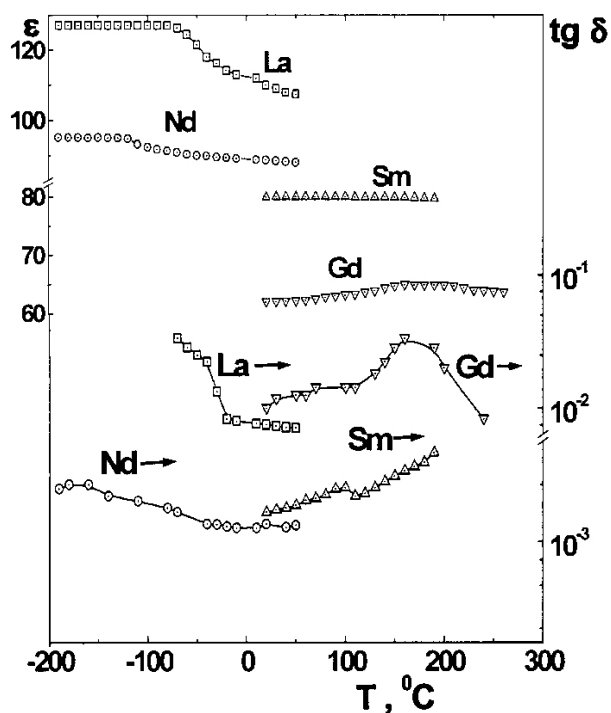


Рис. 6.17. Температурная зависимость диэлектрических параметров материалов состава $\text{Ba}_{4.5}\text{Ln}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1,5$) на частоте 10 ГГц [25].

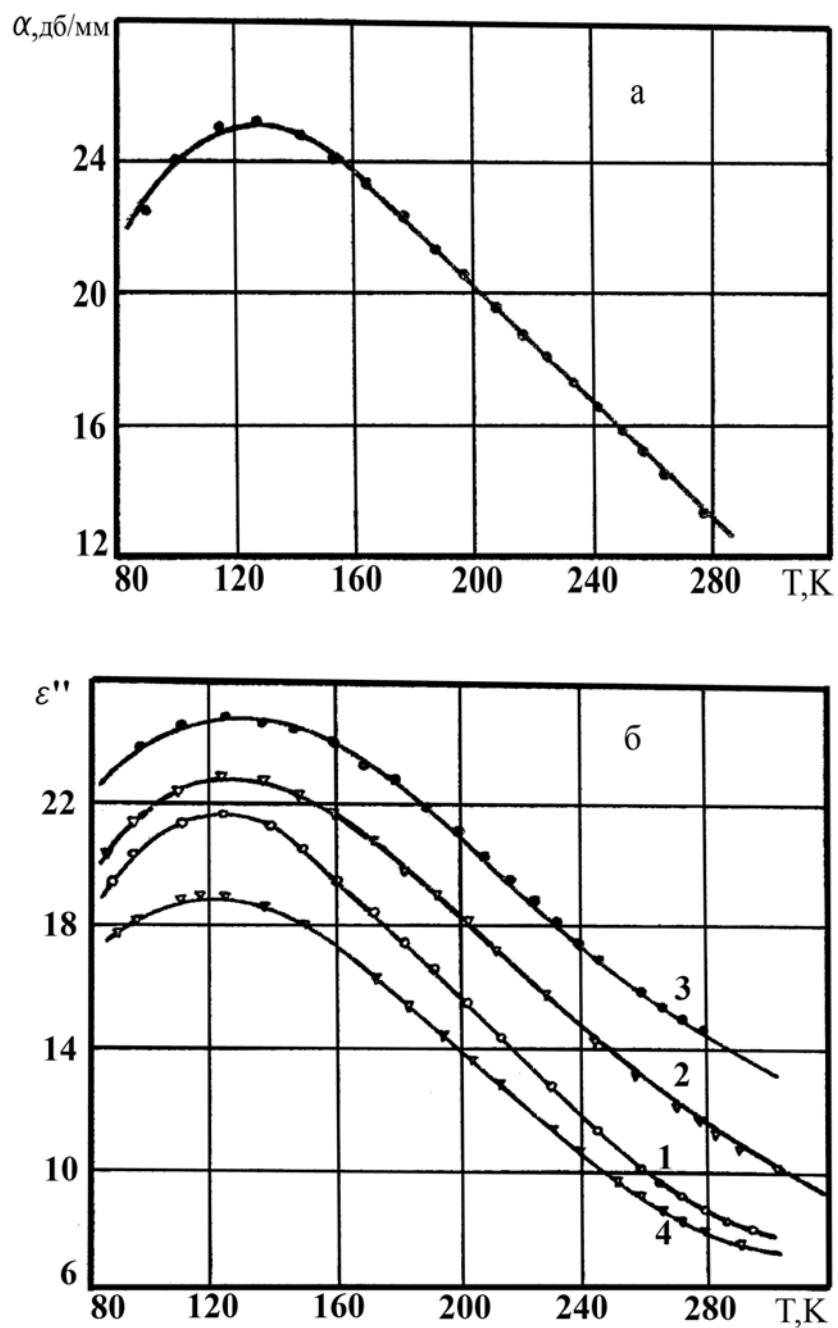


Рис. 6.18. а — температурная зависимость коэффициента поглощения в $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на частоте 134 ГГц, б — зависимость мнимой части проницаемости $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1, 2, 3) и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (4) от температуры на частотах: 1 — 96,7 ГГц; 2, 4 — 134 ГГц; 3 — 180 ГГц.

При изменении затухания в субмиллиметровом диапазоне в $\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ обнаружены также аномалии α и ϵ'' . Однако максимумы

диэлектрических потерь в этом соединении находятся при повышенных температурах — вблизи 370 К, что согласуется с данными исследования в СВЧ диапазоне [28]. При этом с увеличением частоты потери также возрастают, а температурное положение максимума $\varepsilon''(T)$ не меняется (рис. 6.19).

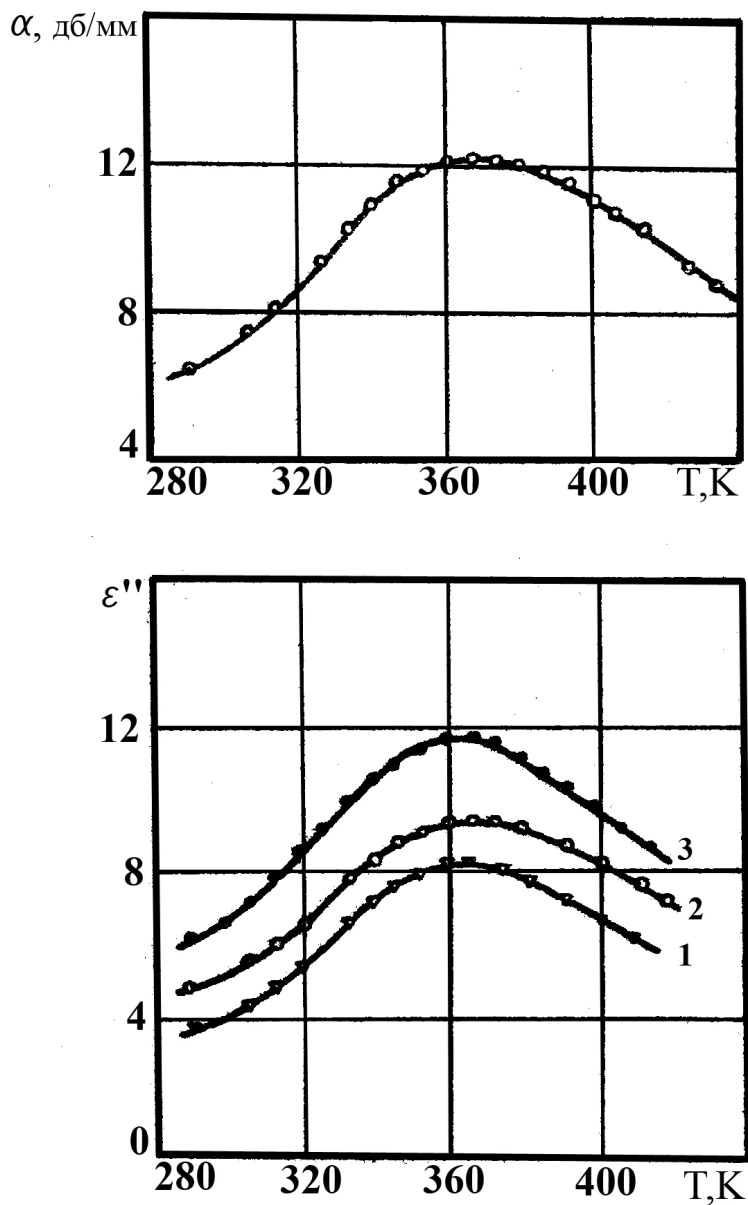


Рис. 6.19. а — температурная зависимость коэффициента поглощения в $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на частоте 134 ГГц. б — температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на частотах: 1— 96,7 ГГц; 2, 4 — 134 ГГц; 3 — 180 ГГц.

Диэлектрические параметры некоторых барийлантаноидных тетратитанатов в субмиллиметровом диапазоне приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Диэлектрические параметры титанатов РЗЭ на частоте 134 ГГц при $T = 295$ К.

Состав	ε'	α , дБ/мм	ε''	χ	$\text{tg}\delta$
$\text{Ba}_{4.5}\text{La}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	106	12,05	10,23	0,507	0,105
$\text{Ba}_{4.5}\text{Nd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	82	2,25	1,71	0,095	0,021
$\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	77	6,15	4,54	0,250	0,050
$\text{Ba}_{3.75}\text{La}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	94	5,84	4,67	0,239	0,050
$\text{Ba}_{3.75}\text{Nd}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	79	1,23	0,89	0,050	0,011
$\text{Ba}_{3.75}\text{Sm}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	70	1,28	0,89	0,053	0,013

Можно было полагать, что возникновение диэлектрических аномалий связано с присутствием неизвестных фазовых переходов. Поэтому авторами [28] были изучены образцы системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1,0$) с помощью методов низкотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (LT-DSC) и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа, в которых диэлектрические аномалии ε и $\text{tg}\delta$ наблюдались при температурах 100—120 °С. Эти результаты указывали на отсутствие фазовых переходов, что было подтверждено авторами [29] на основании синхротронных рентгеноструктурных исследований образцов $\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ в температурном интервале 10—295 К. На основании проведенного анализа авторами [25, 28] было сделано предположение, что на диэлектрические параметры БЛТ могут влиять, во-первых, лантаноидное сжатие, а во-вторых, измерение степени пространственной локализации электронов. Проводя различные гетеро- и изовалентных замещений в катионных подрешетках, были получены материалы с высокой проницаемостью, электрической добротностью и температурной стабильностью свойств, которые находят применение в современных системах связи деци- и сантиметрового диапазонов волн [30—33]. Электрофизические свойства некоторых БЛТ приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3. Диэлектрические свойства барийлантаноидных титанатов в СВЧ диапазоне.

№	Состав	ε_r	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/°C	Литература
1	$\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,7$	79	7500	-15	[23, 34]
2	$\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,9$	77,4	2000	4,1	[23]
3	$\text{Ba}_{6-x}(\text{Sm}_{1-y}\text{Nd}_y)_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,6$, $y = 0,1$	83	8930	-5,8	[35]
4	$\text{Ba}_{6-x}(\text{Sm}_{1-y}\text{Nd}_y)_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,6$, $y = 0,3$	85	9160	86	[35]
5	$\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,25$	94	3000	126	[36]
6	$\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,5$	84	7900	88	[36]
7	$\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,75$	79	10400	65	[36]
8	$\text{Ba}_{4,5}\text{Gd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	76	3300	-36	[37—39]
9	$\text{BaPr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	81	9000	130	[40, 41]
10	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{4,2}\text{Sm}_{9,2}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,06$	80,2	10075	-74	[42]
11	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{4,2}\text{Sm}_{9,2}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,1$	77	6680	-11,4	[42]
12	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{4,2}\text{Sm}_{9,2}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,2$	82,3	2860	0,4	[42]
13	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{TiO}_2$, $x = 0$	78	10000	-15	[27]
14	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{TiO}_2$, $x = 0,03$	79	10000	-5	[27]
15	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{TiO}_2$, $x=0,05$	81	11000	2	[27]
16	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{TiO}_2$, $x = 0,08$	82	10000	15	[27]
17	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)_{4,5}\text{Nd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0$	91	7000	95	[43, 44]
18	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)_{4,5}\text{Nd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,20$	84	6000	15	[43, 44]
19	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)_{4,5}\text{Nd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,40$	82	5500	2	[43, 44]
20	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)_{4,5}\text{Nd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 0,57$	79	4500	-35	[43, 44]
21	$\text{Ba}_{5,25}(\text{Sm}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})_{8,5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	88	2000	0÷10	[45]
22	$\text{Ba}_{4,3}(\text{Sm}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	82	7000	0÷10	[45]
23	$\text{Ba}_{3,75}(\text{Sm}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})_{9,5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	79	800	0÷10	[45]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bolton R. L. Temperature compensating ceramic capacitors in the system barium-rare earth oxide titania. Ph.D Thesis / R. L. Bolton. – The University of Illinois, 1968. – 160 p.
2. Патент США №3775142, кл.106-73.31, 1973
3. А. с. 24424782Э-33 СССР, С 04 В 35/46, С 04 В 35/00. Шихта для изготовления конденсаторной керамики / Л. П. Мудролюбова, К. Е. Лискер, Н. М. Поломошиова. Л. Е. Кузьмина (СССР). – № 620461; заявл. 17.01.77; опубл. 25.08.78, Бюл. № 31.
4. А. с. 246475829-33 СССР, С 04 В 35/46. Шихта для изготовления высокочастотных термокомпенсирующих конденсаторов / Л. П. Мудролюбова, К. Е. Лискер, Т. Ф. Буркова, В. В. Кириллов (СССР). – № 628133; заявл. 21.03.77; опубл. 15.10.78, Бюл. № 38.
5. А. с. 236944518-21 СССР, С 04 В 35/46, С 01 В 3/12. Керамический материал / Л. П. Мудролюбова, Б. А. Ротенберг, А. Н. Борщ, Т. Ф. Лимарь, Л. Н. Доброгорская (СССР). – № 596557; заявл. 07.06.76; опубл. 05.03.78, Бюл. № 9.
6. А. с. 280801118-21 СССР, Н 01 G 4/12. Керамический материал / Л. П. Мудролюбова, Б. А. Ротенберг, Т. Ф. Лимарь, В. Е. Козель, Д. И. Кескинова (СССР). – № 832608; заявл. 31.07.79; опубл. 23.05.81, Бюл. № 19.
7. Kolar D. Ceramic and dielectric properties of selected compositions in BaO-TiO₂-Nd₂O₃ system / D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberscek [et al.] // Ber. Deut. Keram. Ges. – 1978. – V. 55, N 7. – P. 346–348.
8. Мудролюбова Л. П. Исследование физико-химических свойств образцов системы BaTiO₃ – Ln₂O_{3,3}TiO₂ / Л. П. Мудролюбова, Б. А. Ротенберг, Н. Ф. Картенко [и др.] // Неорг. Матер. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 683–686.
9. Генс А. М. Кристаллохимические и электрофизические свойства сложных титанатов редкоземельных элементов и бария / А. М. Генс, М. Б. Варфоломеев,

- В. С. Костомаров [и др.] // Журн. Неорг. химии. – 1981. – Т. 26, № 4. – С. 896–898.
10. Поляков С. М. О составе «барийлантаноидного тетратитаната» / С. М. Поляков, Е. И. Гиндин, В. Г. Прохвятилов [и др.] // Журн. Неорг. Химии. – 1983. – Т. 28, № 11. – С. 2973–2974.
11. Разгон Е. С. О сложных титанатах бария и лантана / Е. С. Разгон, А. М. Генс, М. Б. Варфоломеев [и др.] // Журн. Неорг. Химии. – 1980. – Т. 25, № 6. – С. 1701–1703.
12. Разгон Е. С. О титанатах бария и некоторых редкоземельных элементов / Е. С. Разгон, А. М. Генс, М. Б. Варфоломеев [и др.] // Журн. Неорг. Химии. – 1980. – Т. 25, № 8. – С. 2298–2300.
13. Матвеева Р. Г. Уточнение состава и кристаллическая структура $\text{Ba}_{3.75}\text{Pr}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ / Р. Г. Матвеева, М. Б. Варфоломеев, Л. С. Ильющенко // Журн. Неорг. Химии. – 1984. – Т. 29, № 1. – С. 31–34.
14. Ekstron T. The crystal chemistry of the ternary tungsten oxides / T. Ekstron, R. J. D. Tilley // Chem. Scr. – 1980. – V. 16, N 1-2. – P. 1–23.
15. Ненашева Е. Н. Соединения в системах $\text{BaLn}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (Ln-La, Nd) / Е. Н. Ненашева, Н. М. Сидорова, Н. Ф. Картенко [и др.] // Журн. Неорг. Химии. – 1985. – Т. 21, № 9. – С. 1524–1527.
16. Поляков С. М. Игольчатая текстура второго рода в керамике на основе $\text{BaO.Ln}_2\text{O}_3.4\text{TiO}_2$ / С. М. Поляков, Н. И. Будим, Е. Н. Лавренко [и др.] // Журн. Неорг. Химии. – 1987. – Т. 23, № 11. – С. 1902–1906.
17. Варфоломеев М. Б. Синтез и области гомогенности фаз $\text{Ba}_{6-x}\text{Pr}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ / М. Б. Варфоломеев, А. С. Миронов, В. С. Костомаров [и др.] // Журн. Неорг. Химии. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 1070–1072.
18. Ohsato H. Formation of solid solutions of new tungsten bronze type microwave dielectric compounds $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R=Nd, Sm 0_x_1) / H. Ohsato, T. Ohhashi, S. Nishigaki [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32, N 9B. – P. 4323–4326.

19. Okawa T. Site occupancy of Bi ions and microwave dielectric properties in $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions / T. Okawa, M. Imaeda, H. Ohsato // Mater. Sci. Engn. B. – 2002. – V. 88, N 1. – P. 58–61.
20. Ubi R. Space Group Determination of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ / R. Ubi, I. M. Reaney, E. Lee William // J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82, N 5. – P. 1336–1338.
21. Belous A. Solid-state reaction mechanism for the formation of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (Ln = Nd, Sm) solid solutions / A. Belous, O. Ovchar, M. Valant, [et al.] // J. Mater. Res. – 2001. – V. 16, N 8. – P. 2350–2356.
22. Negas T. Influence of Chemistry and Processing on the Electrical Properties of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ Solid Solutions / T. Negas, P. K. Davies // Ceram. Trans. – 1995. – V. 53. – P. 179–196.
23. Ohsato H. Microwave quality factor improved by ordering of Ba and rare-earth on the tungstenbronze-type $\text{Ba}_{6.3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R=La, Pr, Nd, Sm) solid solutions / H. Ohsato, M. Imaeda, Y. Takagi [et al.] // Proc. Symp. Applications of Ferroelectrics XI, Switzerland, August (1998). – 1998. – N 129. – P. 509–512.
24. Поплавко Ю. М. Диэлектрические свойства соединений $\text{BaLn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при низких температурах / Ю. М. Поплавко, Б. А. Ротенберг, В. Н. Борисов [и др.] // Физика Тв. Тела. – 1986. – Т. 28, № 8. – С. 1557–1559.
25. Belous A. Anomalies in the temperature dependence of the microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ / A. Belous, O. Ovchar, M. Valant [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77, N 11. – P. 1707–1709.
26. Mercurio J. P. Dielectric properties of ceramics within the $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system / J. P. Mercurio, M. Manier, B. Frit // Ferroelectrics. – 1992. – V. 127, N 1. – P. 35–40.
27. Belous A. G. MW dielectrics with perovskite-like structure based on Sm – containing systems / A. G. Belous, O. V. Ovchar // J. Eur. Cer. Soc. – 1999. – V. 19, N 6-7. – P. 1119–1122.

28. Belous A. Abnormal behavior of the dielectric parameters of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (Ln=La–Gd) solid solutions / A. Belous, O. Ovchar, M. Valant [et al.] // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92, N 7. – P. 3917–3922.
29. Tang C. C. Synchrotron X-ray Diffraction Study of $\text{Ba}_{4.5}\text{Nd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ Microwave Dielectric Ceramics at 10–295 K / C. C. Tang, M. A. Roberts, F. Azough [et al.] // J. Mater. Res. – 2002. – V. 17, N 3. – P. 675–682.
30. Пат. 58008 А Україна, МПК⁷ H 01 B 3/12, C 01 G 23/00. Спосіб синтезу барій-лантаноїдних титанатів / Білоус А. Г.; заявник і патентовласник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського. – № 2002075549; заявл. 05.07.02; опубл. 15.07.03, Бюл. № 7.
31. Пат. 58009 А Україна, МПК⁷ H 01 B 3/12. Надвисокочастотний діелектричний матеріал на основі титанату барію самарію / Білоус А. Г.; заявник і патентовласник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського. – № 2002075550; заявл. 05.07.02; опубл. 15.07.03, Бюл. № 7.
32. Пат. 58007 А Україна, МПК⁷ H 01 B 3/02. Надвисокочастотний діелектричний матеріал на основі титанату барію неодиму / Білоус А. Г.; заявник і патентовласник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського. – № 2002075548; заявл. 05.07.02; опубл. 15.07.03, Бюл. № 7.
33. Пат. 58005 А Україна, МПК⁷ H 01 B 3/12. Надвисокочастотний діелектричний матеріал на основі титанатів барію неодиму та барію самарію / Білоус А. Г.; заявник і патентовласник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського. – № 2002075540; заявл. 05.07.02; опубл. 15.07.03, Бюл. № 7.
34. Ohsato H. Microwave dielectric properties and structure of the $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions / H. Ohsato, T. Ohhashi, H. Kato [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – V. 34, N 1. – P. 187–191.
35. Ohsato H. Microwave dielectric properties of the $\text{Ba}_{6-3x}(\text{Sm}_{1-y}\text{R}_y)_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R=Nd and La) solid solutions with zero temperature coefficient of the resonant

- frequency / H. Ohsato, H. Kato, M. Mizuta [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – V. 34, N 9B. – P. 5413–5417.
36. Uvic R. Properties of the microwave dielectric phase $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ / R. Uvic, I. M. Reaney, W. E. Lee [et al.] // Ferroelectrics. – 1999. – V. 228, N 1. – P. 271–282.
37. Valant M. X-ray investigations and determination of the dielectric properties of the compound $\text{Ba}_{4.5}\text{Gd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ / M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar // Jpn. J. Appl. Phys. – 1996. – V. 35, N 1A. – P. 144–150.
38. Valant M. High permittivity microwave ceramics-The influence of $\text{Ba}_{4.5}\text{Gd}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_+$ addition on the temperature stability of dielectric properties / M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar // Proc. Conf. Euroceramics, Germany, Aachen. – 1994. – P. 146–147.
39. Valant M. Incorporation of bismuth into $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Gd}$) / M. Valant, D. Suvorov // J. Mater. Sci. – 2001. – V. 36, N 12. – P. 2991–2997.
40. Fukuda K. Influence of rare earth ions on BaO-TiO_2 -rare earth oxide ceramics for microwave applications / K. Fukuda, I. Fijui, R. Kitoh [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32, N 4. – P. 1712–1715.
41. Fukuda K. Microwave characteristics of $\text{BaPr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{BaPr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ceramics / K. Fukuda, R. Kitoh, I. Awai // J. Mater. Res. – 1995. – V. 10, N 2. – P. 312–319.
42. Imaeda M. Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8.2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions with Sr substituted for Ba / M. Imaeda, K. Ito, M. Mizuta [et al.] // Jpn. J Appl. Phys. – 1997. – V. 36, N 9B. – P. 6012–6015.
43. Bilous A. Pb-Induced Temperature Stabilization of High Dielectric Constant in Barium Neodymium Titanates / A. Bilous, O. V. Ovchar // Ferroelectrics. – 2000. – V. 238, N 1. – P. 9–16.
44. Bilous A. G. The effect of partial isovalent substitution in the A-sublattice on MW properties of materials based on $\text{Ba}_{6-x}\text{La}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid

solution / A. G. Belous, O. V. Ovchar, M. Valent [et al.] // J. Eur. Cer. Soc. – 2001. – V. 21, N 15. – P. 2723–2730.

45. Bilous A. G. MW Ceramic Dielectrics Based on the System BaO-(Nd,Sm)₂O₃-TiO₂ / A. G. Belous, O. V. Ovchar // Key Eng. Mat. – 1997. – V. 132-136. – P. 1191–1194.

СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$

Материалы, которые описываются химической формулой $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$, кристаллизуются в структуре типа перовскита. В этих соединениях возможны замещения в катионных подрешетках, например, в подрешетке А (Ba, Sr, Ca), в подрешетке В' (Mg, Zn, Ni, Co, Sr, Ca, Mn, Gd) и в подрешетке В'' (Nb, Ta). Проводя замещения в катионных подрешетках можно влиять в широких пределах на электрофизические свойства в СВЧ диапазоне. В настоящее время наиболее широко исследуются $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT), $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT), $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZN), $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BCN), $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BMN) и твердые растворы на их основе. Впервые соединения $Ba(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$, где B^{2+} — Sr, Mg, Zn, Co, Ni; B^{5+} — Nb, Ta были синтезированы авторами [1, 2]. Авторы [3] нашли, что в соединении $Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})$ ионы Sr^{2+} и Ta^{5+} занимают упорядоченные позиции, что, в частности, приводит к появлению дополнительных рефлексов на рентгеновских дифрактограммах. Впервые упорядочение катионов в сложной подрешетке В было выявлено на примере соединения $Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ [4—6], которое имеет гексагональную элементарную ячейку. Слой, заполненный ионами Sr^{2+} , чередуется с двумя слоями, заполненными ионами Ta^{5+} (упорядочение типа 1:2). На степень упорядочения 1:2 в перовскитах $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ существенно влияют различия в ионных радиусах ионов В' и В'' [7]. Так с увеличением различий в ионных радиусах между B^{2+} и B^{5+} степень упорядочения 1:2 в перовскитах увеличивается [7]. Степень упорядочения увеличивается после длительного отжига [4]. При этом образуются малые по размерам домены упорядочения, размеры которых увеличиваются в процессе отжига при высокой температуре. Впервые о возможности использования этих материалов в качестве СВЧ диэлектрических резонаторов сообщалось авторами [8], которые указывали, что они обладают высокой добротностью (Q) и термостабильностью

электрофизических свойств (ϵ_f). Остановимся более детально на особенностях структуры и свойствах некоторых представителей перовскитов $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$, а именно $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ и $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

7.1. $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT)

Как правило, синтез $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ проводят методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов используют ZnO , $BaCO_3$, Ta_2O_5 . Предварительный синтез проводят в интервале температур 1100—1200 °С, спекание керамики — в интервале 1500—1550 °С [8—13]. Максимальная плотность керамики достигается при 1550 °С. Спеканность и диэлектрические свойства сильно зависят от условий синтеза, стехиометрии, примесей, исходных реагентов [14, 15]. Спекание при температурах выше 1500 °С или спекание в течение длительного времени приводит к испарению ZnO [14—16], что существенно понижает плотность керамики вблизи поверхности образца. Поэтому для получения гомогенной плотности керамике BZT спекание проводят в атмосфере ZnO [14, 15, 17]. Авторы [18] избегали потерь ZnO при спекании керамики BZT, используя двойной предварительный синтез. Испарение ZnO с поверхности керамики BZT в течение спекания при высокой температуре приводит к образованию цинк дефицитных фаз $Ba_8ZnTa_6O_{24}$, $Ba_3Ta_2O_8$, $BaTa_2O_6$ [14—16, 19—21]. Потери цинка существенно влияют на структуру и свойства BZT. Потери цинка относительно незначительны до 1500 °С и существенно увеличиваются при $T > 1500$ °С. Для увеличения плотности керамики используют различные методы. В частности, применение горячего прессования при 1400 °С позволило получить почти теоретическую плотность керамики $\rho = 7,92$ г/см³ [22]. Высокая плотность керамики достигается за счет введения небольших количеств Mn [23]. Температуру спекания BZT удается понизить, вводя дополнительно CuO , B_2O_3 , LiF , Li_2CO_3 , $BaTi_4O_9$, и др. [21—27]. Синтез исходных частиц BZT также проводили золь-

гель методом, где в качестве исходных использовали биметалльный алкоксид $\text{Ta}_2\text{Zn}(\text{OEt})_{12}$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Однофазный порошок в этом случае удалось получить после термообработки при 650°C .

Упорядочение в подрешетке В перовскитов $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ существенно влияет на их свойства [28]. Используя дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов [12, 29] исследовали условия упорядочения–разупорядочения в $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Исследование показало существование гексагональной упорядоченной и кубической разупорядоченной структур, в зависимости от условий синтеза. В разупорядоченной кубической структуре ионы Zn и Ta располагаются в подрешетке В случайным образом. В гексагональной упорядоченной структуре ионы Zn и Ta располагаются упорядоченно в плоскостях вдоль направления (111) (рис. 7.1). При этом образуется упорядочение типа 1:2, при котором одна плоскость, занятая ионами Zn, чередуется с плоскостью, в которой располагаются ионы Ta. Исследования [12] показали, что разупорядоченная кубическая структура образуется при спекании выше 1600°C , что подтверждается отсутствием рефлексов упорядочения на рентгенограммах керамических образцов при 1625°C (рис. 7.2).

Для получения высокой плотности керамику обычно спекают при высокой температуре ($T > 1600^\circ\text{C}$), что приводит к образованию разупорядоченной кубической структуры. Проводя дополнительный отжиг ниже 1600°C можно получить упорядоченную структуру (рис. 7.3) с Zn–Ta–Ta повторяющейся последовательностью вдоль (111) направления.

Была рассчитана энергия решетки упорядоченной и разупорядоченной структур в $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ и показано, что энергия упорядоченной решетки ниже по сравнению с разупорядоченной [11]. Теоретический расчет величины $\text{tg}\delta$ для $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ в СВЧ диапазоне показал [30], что значение $\text{tg}\delta$ уменьшается с увеличением степени упорядочения в В подрешетке от 10^{-3} до 10^{-6} . Расчет энергии Моделунга нескольких составов $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ показал [13], что энергия электростатического упорядочения увеличивается с

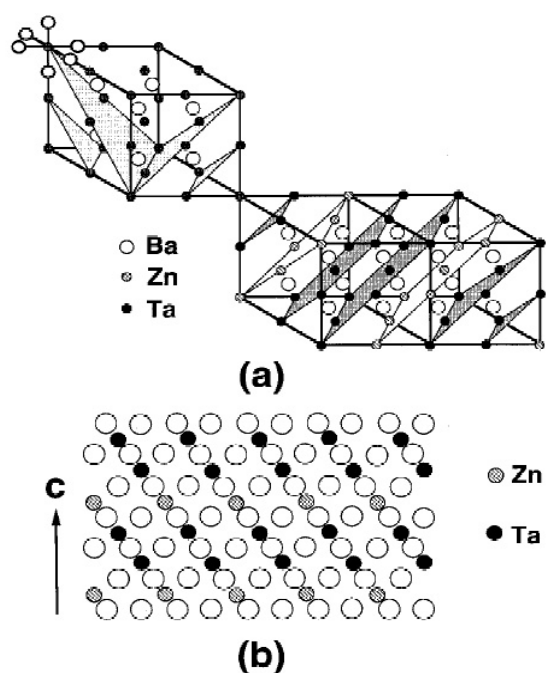


Рис. 7.1. Схематическая иллюстрация упорядочения 1:2 в $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$: а) вверху слева показано две возможности в (111) направлении для упорядочения Zn и Ta в перовскитной структуре; ниже справа показано 1:2 упорядочение для одного из возможных вариантов. Анионы кислорода не приведены; б) схема упорядоченной структуры [17].

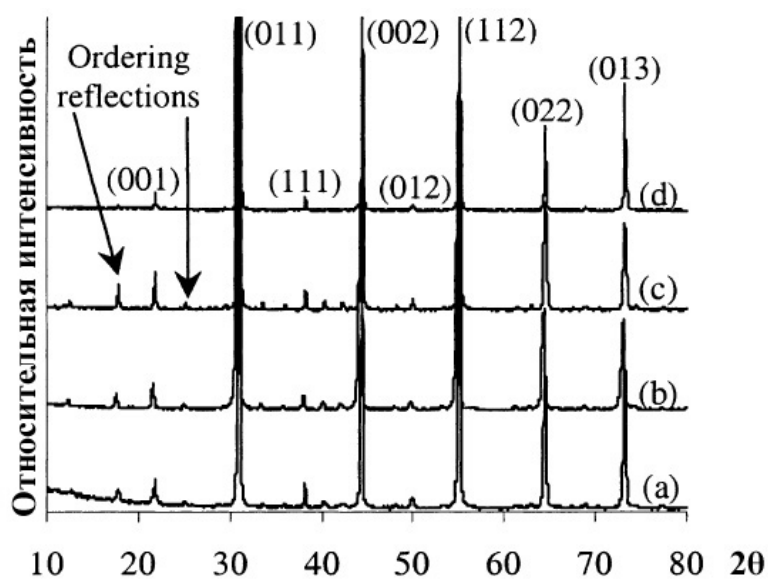


Рис. 7.2. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, спеченных при различных температурах: а — 1475 °C, б — 1575 °C, в — 1600 °C д — 1625 °C [12].

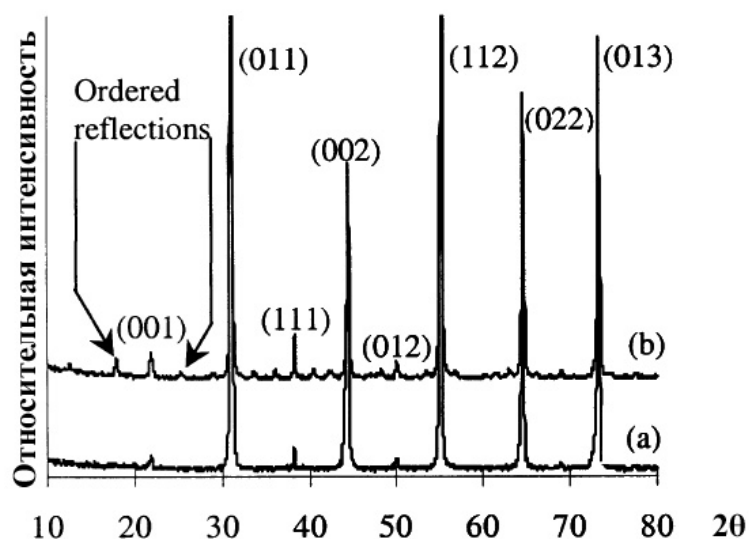


Рис. 7.3. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, спеченных при 1625 °С (а) и дополнительно отожженные при 1500 °С (б) [12].

увеличением квадрата разницы зарядов ионов подрешетки В. Это указывает на то, что электростатическое взаимодействие играет главную роль в образовании дальнего порядка в расположении ионов подрешетки В.

Упорядочение в ВЗТ приводит к возникновению сверхструктурных рефлексов. Степень упорядочения зависит от температуры спекания, времени спекания и отжига. В полностью упорядоченной структуре $c/a > 1,2247$. Искажение кристаллической решетки, которое возникает из-за упорядочения ионов Zn и Ta, приводит к расщеплению рефлексов (422) и (226). Параметр

степени упорядочения (S) определяется как
$$S = \left(\frac{I_{100} / I_{(110,012)\text{экспер.}}}{I_{100} / I_{(110,012)\text{расчет.}}} \right)^{\frac{1}{2}},$$
 где

$I_{100} / I_{(110,012)\text{экспер.}}$ — отношение наблюдаемой интенсивности сверхструктурного рефлекса (100) к интенсивности рефлексов (110) и (012), а $I_{100} / I_{(110,012)\text{расчет.}}$ — расчетное отношение интенсивностей полностью упорядоченных структур.

Исследуя переход порядок–беспорядок было показано, что после синтеза образуются домены упорядочения малых размеров (20—40 нм), в пределах которых ионы Zn и Ta упорядочены [12, 31]. После отжига размеры доменов увеличиваются до 100—400 нм. Переход порядок–беспорядок обратим [12, 30]. Электронная дифракция образцов, прокаленных при 1600 °С и 1625 °С

представлены на рис. 7.4, которая показывает упорядочение 1:2 в катионной подрешетке В после прокалики при 1600 °С [12]. Кристаллографические параметры некоторых соединений $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ со структурой перовскита представлены в табл. 7.1.

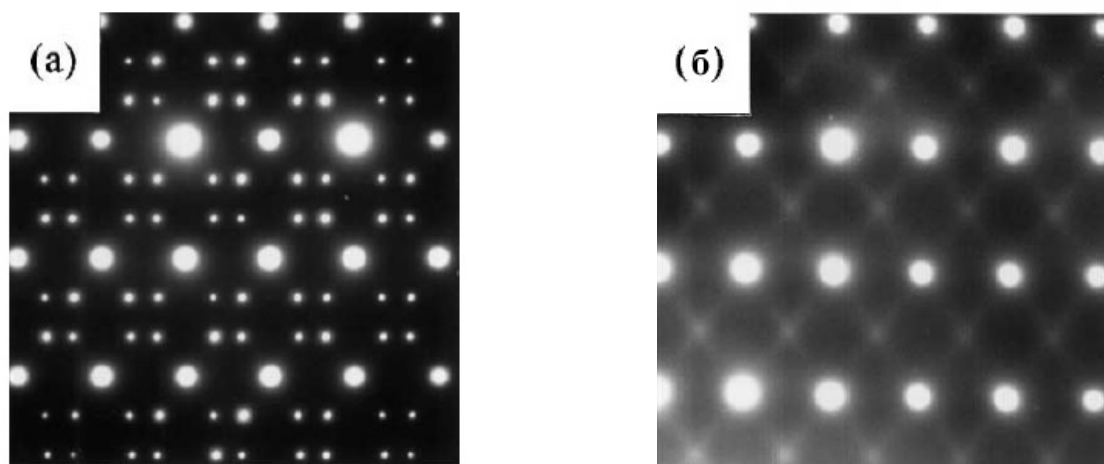


Рис. 7.4. Электронная дифракция образцов ВЗТ перпендикулярным лучом к псевдокубическому направлению $\langle 110 \rangle$, полученная от центра зерна керамики, прокаленной при различных температурах: а — 1600 °С, б — 1625 °С [12].

Таблица 7.1. Кристаллографические параметры некоторых соединений $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ со структурой перовскита.

	$Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
$a, \text{\AA}$	5,7754	5,77385	5,7812	5,78207
$c, \text{\AA}$	7,08762	7,09376	7,0823	7,09731
c/a	1,2272	1,2286	1,2251	1,2275
пространственная группа разупорядоченной структуры	$P \bar{3}m1$	$P \bar{3}m1$	$P \bar{3}m1$	$P \bar{3}m1$
пространственная группа упорядоченной структуры	$P m3m$	$P m3m$	$P m3m$	$P m3m$
теоретическая плотность, г/см ³	6,236	7,636	7,92	6,511

Исследование особенностей кристаллической структуры и электрических свойств BZT показывает, что степень упорядочения ионов Zn^{2+} и Ta^{5+} существенно влияет на величину диэлектрических потерь BZT в СВЧ диапазоне. Как показывают исследования [19, 32—34] отжиг при $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение длительного времени может существенно увеличить величины $Q \cdot f$ от 5000 до 150000 ГГц. Значительное повышение величины $Q \cdot f$, как правило, наблюдается при $S > 0,75$. Рентгеновские исследования показали, что во всех образцах, синтезированных на воздухе, присутствует ряд дополнительных фаз, в частности, $\text{Ba}_7\text{Ta}_6\text{O}_{22}$, которая образуется из-за частичных потерь ZnO . При спекании в атмосфере ZnO образование фазы $\text{Ba}_7\text{Ta}_6\text{O}_{22}$ подавлялось.

На свойства BZT значительное влияние оказывают примеси, которые могут влиять как на температуру спекания, так и на упорядочение и плотность. Например, добавка 0,1—0,5 мол. % BaWO_4 улучшает спекание BZT и увеличивает $Q \cdot f$ от 16000 до 200000 ГГц после спекания при $1570\text{—}1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч на воздухе. Как правило, упорядочение 1:2 в BZT повышает величину $Q \cdot f$. Однако добавление Ga_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 в BZT приводит к понижению степени упорядочения 1:2, в то же время повышает $Q \cdot f$. Причем, по мере добавления Ga_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 упорядочение 1:2 переходит в упорядочение 1:1 с кубической структурой [17, 35—37]. Добавка Ga_2O_3 приводит к понижению пористости керамики BZT, росту зерен до 15—20 мкм и повышению $Q \cdot f$ [34]. В случае добавок Ga_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 вакансии Zn в керамике BZT замещаются $\text{Zr}/\text{Ga}/\text{Sn}$ и это приводит к изменению типа упорядочения с 1:2 в 1:1. Подобная закономерность перехода упорядочения с 1:2 типа в 1:1 наблюдалась при частичных замещениях ионов Ba^{2+} в подрешетке А ионами La^{3+} [22, 38].

Существенное повышение добротности ($Q \cdot f$) наблюдалось при добавлении в BZT добавок Ta_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 . При этом, в отличие от добавок Ga_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , упорядочение 1:2 сохранялось [39—41]. Это связано с тем, что ионы Ti^{4+} (0,605 Å), Al^{3+} (0,67 Å), Ta^{5+} (0,64 Å) меньше по размеру иона Zn^{2+} (0,74 Å) и имеют величину заряда, отличающуюся от Zn^{2+} . Поэтому ионы Ti^{4+} ,

Al^{3+} , Ta^{5+} не входят в позиции Zn^{2+} и не разрушают упорядочение 1:2. Они в основном сегрегируют на границе зерен, что сопровождается понижением температуры спекания, ростом зерен и увеличением плотности керамики.

Авторами [42] детально исследовалось влияние примесей на свойства керамики BZT. Для этого использовали оксиды, которые содержат ионы металлов с различной степенью окисления и величиной ионного радиуса. Показано, что величина $Q \cdot f$ увеличивается, когда ионный радиус металла примеси был близким к ионному радиусу ионов подрешетки В (Zn^{2+} или Ta^{5+}) (рис. 7.5)

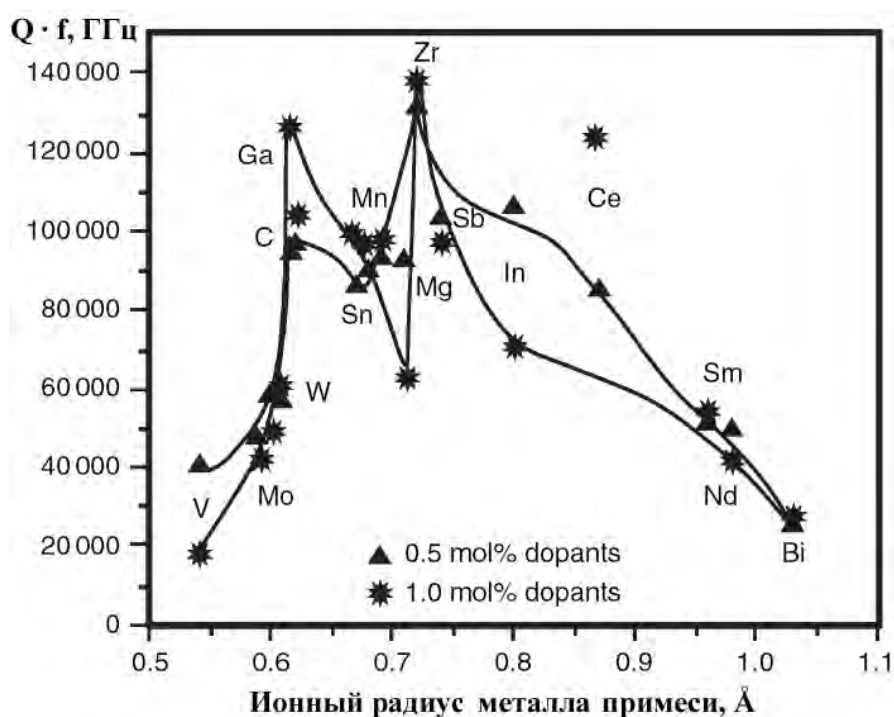


Рис. 7.5. Влияние ионного радиуса металла примеси (1 или 0,5 мол. %) на $Q \cdot f$ керамики BZT [42].

В результате изучения процесса упорядочения 1:2 типа в BZT было показано, что вначале зарождаются структурные домены малых размеров, размеры которых увеличиваются с ростом времени отжига и температуры [4]. Повышение $Q \cdot f$ при отжиге объясняют ростом степени упорядочения 1:2 [15, 17, 35]. Однако, для получения высоких значений $Q \cdot f$ в BZT, требуется длительный отжиг при высокой температуре [15, 17], что существенно усложняет и удорожает синтез. При использовании метода твердофазных

реакций в BZT всегда присутствуют примесные фазы из-за потерь ZnO , которые ухудшают свойства материалов.

Авторами [43] было показано, что введение добавок BaZrO_3 и SrTiO_3 в BZT существенно улучшает спекаемость и кристаллизацию керамики. Причем добавка BaZrO_3 в малых количествах уменьшает степень упорядочения 1:2 в BZT, однако повышает $Q \cdot f$. При увеличении содержания добавки BaZrO_3 больше 4 мол. %, сверхструктурные пики на рентгенограммах, связанные с упорядочением, пропадают. Добавка SrZrO_3 к BZT также приводит к понижению степени упорядочения 1:2, однако в этом случае, в отличие от BaZrO_3 , величина $Q \cdot f$ уменьшается. Исходя из анализа спектров отражения в дальней ИК области, было показано, что диэлектрические потери для BZT равны $0,495 \cdot 10^{-4}$, в то время как для $\text{Ba}(\text{Zr,Zn,Ta})\text{O}_3$ они равны $1,91 \cdot 10^{-4}$ [44]. Почти для всех резонансных мод $\text{Ba}(\text{Zr,Zn,Ta})\text{O}_3$ константы затухания были меньше по сравнению с BZT, несмотря на то, что содержащиеся в кристаллической решетке ионы Zr, являлись примесью. Важно отметить, что, используя BaZrO_3 в качестве добавки к BZT, высокие значения $Q \cdot f$ достигаются при малых временах отжига [43]. При использовании добавки BaZrO_3 к BZT высокие значения $Q \cdot f$ получают, когда количество примеси не превышает 4 мол. % (рис. 7.6). При больших концентрациях BaZrO_3 величина $Q \cdot f$ резко падает. Использование малых добавок BaZrO_3 позволяет получить высокие значения $Q \cdot f$ керамики BZT при температуре обжига 1500°C в течение 4 часов. Подобное влияние на структуру и свойства BZT имеют BaZrO_3 и ZrO_2 [35, 45].

Природа повышения $Q \cdot f$ в BZT при использовании малых добавок BaZrO_3 (или ZrO_2) при малых временах отжига в разупорядоченных структурах впервые было объяснено авторами [17, 18]. Было показано [17], что до $\leq 2,15$ мол. % BaZrO_3 в системе $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ наблюдается медленное разрушение упорядочения 1:2 типа. При этом размеры доменов упорядочения уменьшаются с увеличением содержания BaZrO_3 и начинает зарождаться упорядочение 1:1 типа. Следует отметить, что образование или разрушение доменов упорядочения сопровождается образованием высокой

концентрации нестабильных доменных границ. В процессе упорядочения ионов в В подрешетке, образуются домены упорядочения и два типа доменных границ [17, 18]: а) двойные границы, разделяющие домены, в которых зарождаются и растут упорядоченные структуры, распространяющиеся вдоль различных направлений (111) (всего возможно четыре различных направления (111)); б) антифазовые границы, которые разделяют упорядоченные структуры, имеющие противоположное направление.

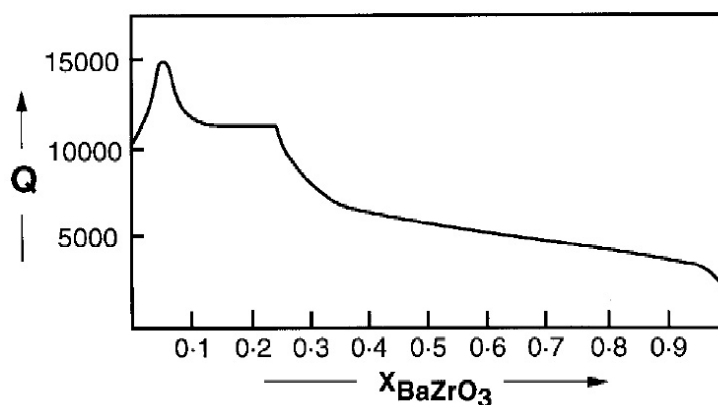


Рис. 7.6. Влияние добавки $BaZrO_3$ на величину Q материалов системы $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3-xBaZrO_3$ [17].

Следует отметить, что вначале размеры доменов упорядочения достигают 200 нм и по мере добавления $BaZrO_3$ домены уменьшались до 40 нм. Это приводит к значительному увеличению количества доменных границ. В этих границах возникают области с локальным разупорядочением и, связанным с этим, другими напряжениями. Повышение величины Q при малых концентрациях $BaZrO_3$ (рис. 7.6), когда наблюдается разрушение упорядочения, объяснено тем, что частично ионы Zr^{2+} сегрегируют на границах доменов, стабилизируют их. При дальнейшем увеличении добавки $BaZrO_3$ (3—5 мол. %) разрушение доменов упорядочения продолжается, и система переходит в кубическую структуру с упорядочением 1:1 типа в подрешетке В.

Влияние концентрации BaZrO_3 на изображение кристаллической решетки $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ показано на рис. 7.7 и 7.8.

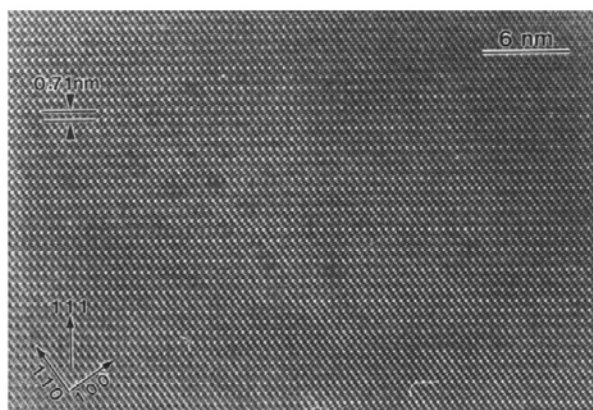


Рис. 7.7. Изображение кристаллической решетки вдоль $[110]$ для BZT, легированного 1.25моль% BaZrO_3 [17].

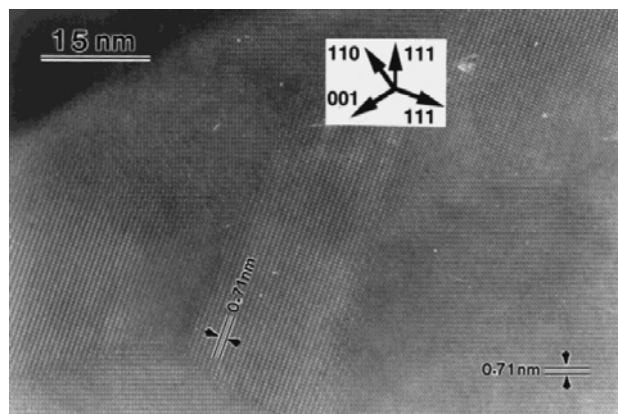


Рис. 7.8. Изображение кристаллической решетки вдоль $[110]$ для BZT, легированного 2.15моль% BaZrO_3 [17].

Авторы [17, 46] предложили модель образования 1:1 упорядочения, где один слой Ta^{5+} чередуется со слоем, в котором произвольным образом распределены ионы Zn^{2+} , Zr^{4+} , а также оставшиеся тоны Ta^{5+} в соответствии со схемой $\text{Ba}\{[\text{Zn,Ta,Zr}]_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\}\text{O}_3$ (рис. 7.9.)

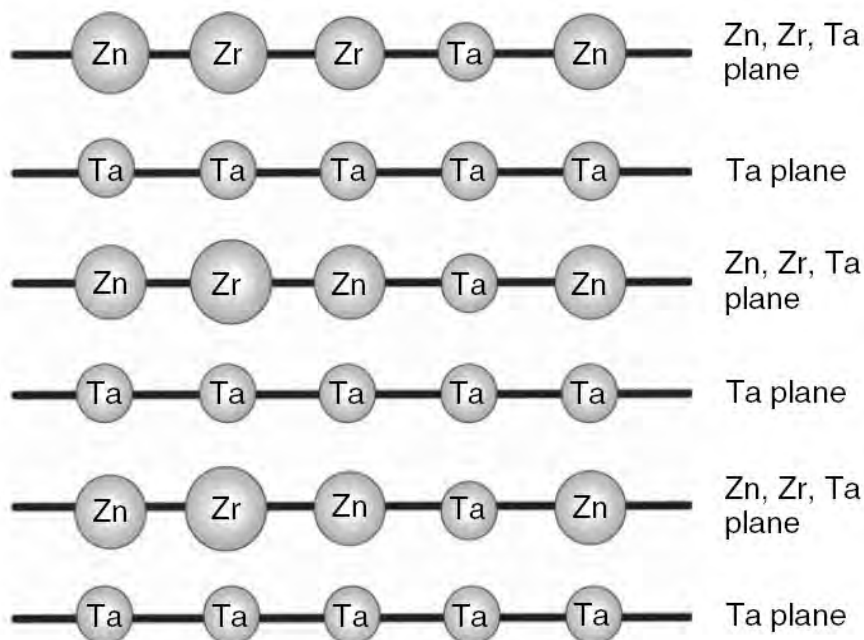


Рис. 7.9. Упрощенная модель образования упорядочения 1:1 в системе $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ [46].

Верность предложенной схемы упорядочения 1:1 было экспериментально подтверждено полнопрофильным анализом Ритвельда синхротронных дифрактограм [17].

Следует отметить, что у температур имеется большой разброс значений добротности у различных авторов. Существенное влияние оказывает упорядочение ионов в подрешетке В и присутствие вторичных фаз. Авторами [47] детально исследовалась диаграмма $x\text{BaO}-y(1/3\text{ZnO})-z(2/3\text{Ta}_2\text{O}_3)$ $x + y + z = 3$ вблизи состава $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (рис. 7.10)

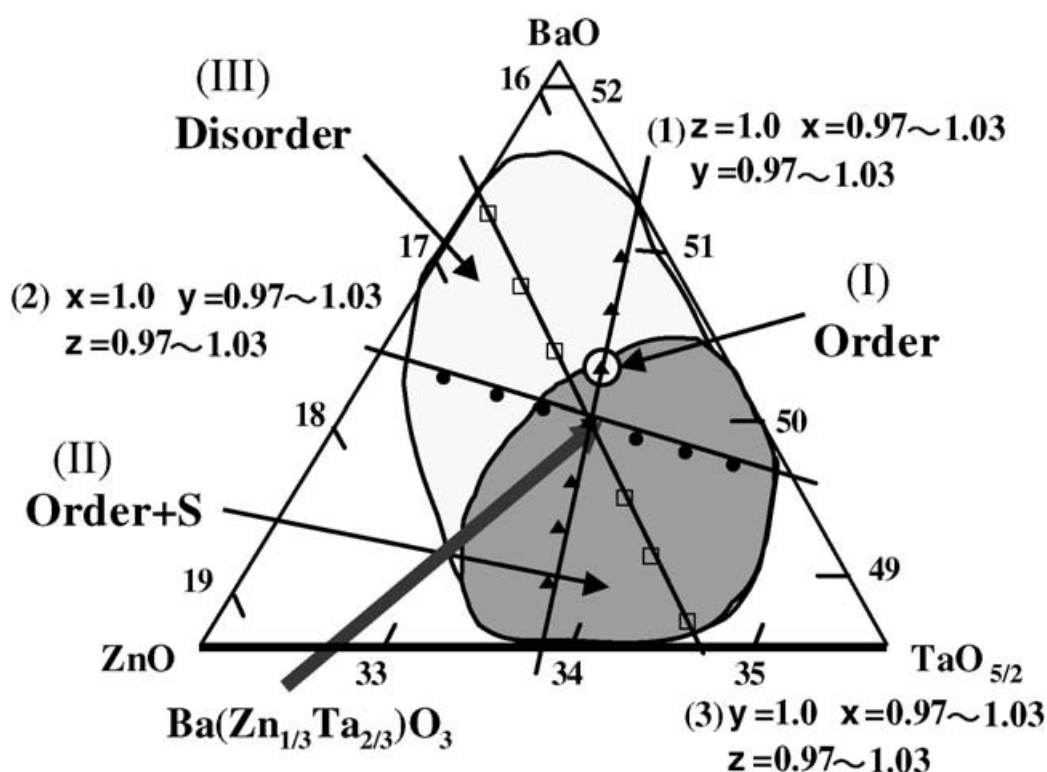


Рис. 7.10. Частичная тройная фазовая диаграмма ВЗТ в составе $x\text{BaO}-y(1/3\text{ZnO})-z(2/3\text{Ta}_2\text{O}_3)$ ($x + y + z = 3$). S показывает наличие второй фазы. Order: упорядоченная структура перовскита (тригональная); Disorder: неупорядоченная структура перовскита (кубическая) [47].

Исследования показали, что фазовый состав сильно зависит небольшого отклонения от стехиометрии. Однофазный упорядоченный перовскит был получен только в непосредственной близости от стехиометрического ВЗТ. В этой области материалы спеченные при 1400 °С в течении 40 часов имели

высокие значения добротности $Q \cdot f = 133000$ ГГц. В других областях получен неупорядоченный перовскит с примесями второй фазы и характеризовался низкой добротностью.

7.2. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (ВМТ)

Впервые о высокой $Q \cdot f$ в $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ было сообщено авторами [22]. Синтез ВМТ часто проводят методом твердофазных реакций [48—50]. Синтез проводят при 1250—1350 °С в течение 4—8 часов, спекание — при 1600—1650 °С. Спекание в течение длительного времени приводит к потерям Mg (испаряется). Авторы [22, 49] указывают, что высокую плотность керамики сложно получить без введения дополнительно примеси Mn. Положительное влияние на плотность керамики и диэлектрические свойства оказывают добавки CuO [51] (рис. 7.11—7.14), V_2O_5 [52] (рис. 7.15—7.17). В процессе спекания могут образовываться дополнительные фазы $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, BaTa_2O_6 , $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_7\text{Ta}_6\text{O}_{22}$, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (рис. 7.18).

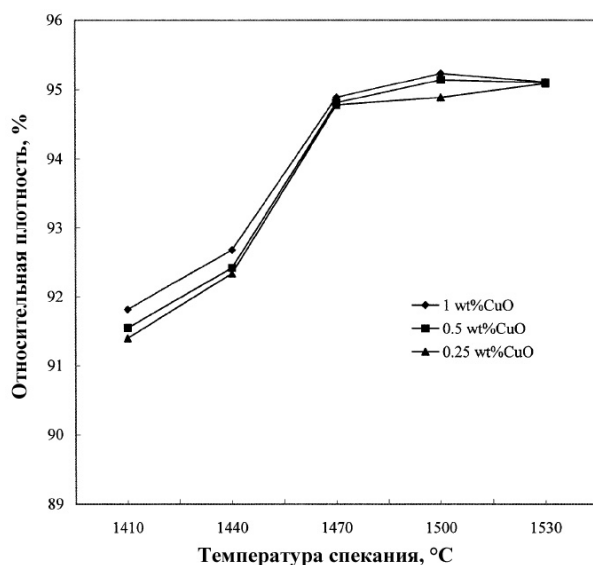


Рис. 7.11. Влияние добавки CuO на относительную плотность керамики $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, спеченной при различных температурах [51].

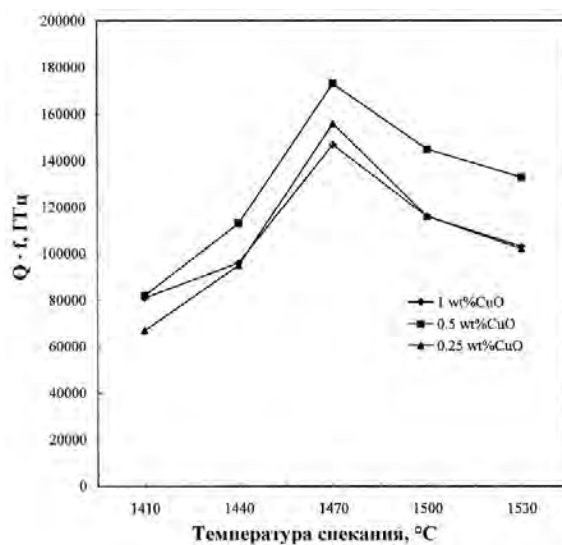


Рис. 7.12. Влияние добавки CuO на $Q \cdot f$ керамики $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, спеченной при различных температурах [51].

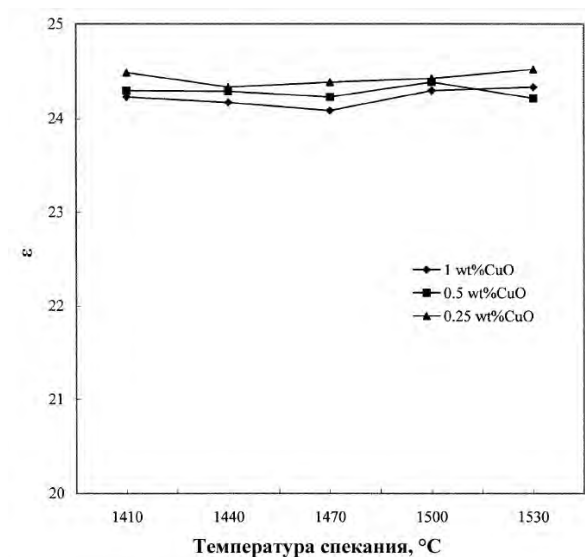


Рис. 7.13. Влияние добавки CuO на ϵ керамики $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, спеченной при различных температурах [51].

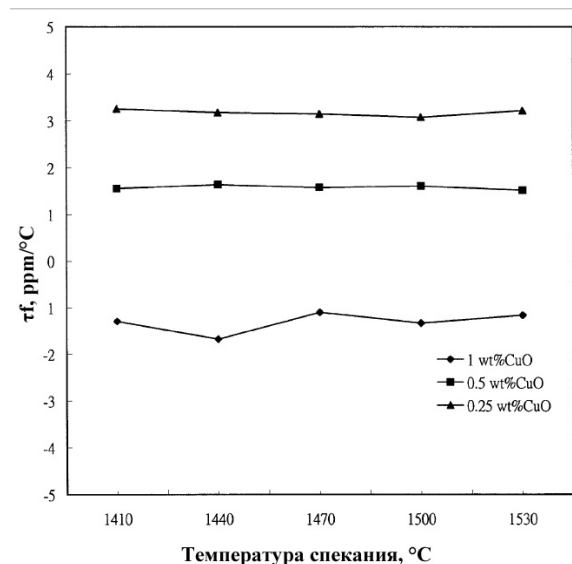


Рис. 7.14. Влияние добавки CuO на τ_f керамики $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, спеченной при различных температурах [51].

Для понижения температуры спекания керамики ВМТ вводили стекло [53—55], проводили синтез исходных порошков из растворов [56—59], а также использовали незначительное отклонение от стехиометрии в катионных подрешетках [60—63].

Уменьшение температуры и времени спекания, необходимое для получения высоких значений Q , было достигнуто при использовании двухстадийного метода синтеза [64—67]. На первом этапе проводили синтез MgTa_2O_6 , который кристаллизуется в структуре колумбита. На втором этапе MgTa_2O_6 взаимодействовал с BaCO_3 , образуя ВМТ. Спекание проводили при 1550 °C в течение 4 часов. В этом случае существенно уменьшалось количество дополнительной фазы $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ в ВМТ, ухудшающей $Q \cdot f$.

Аналогично ВЗТ в ВМТ обнаружен фазовый переход упорядочение-разупорядочение. Когда ионы Mg^{2+} и Ta^{5+} распределены статистически в В подрешетке, образуется псевдокубическая структура перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. В тоже время упорядоченная структура соответствует гексагональной симметрии с пространственной группой $P\bar{3}m1$. В этом случае вдоль направления (111) чередуются один слой, заполненный

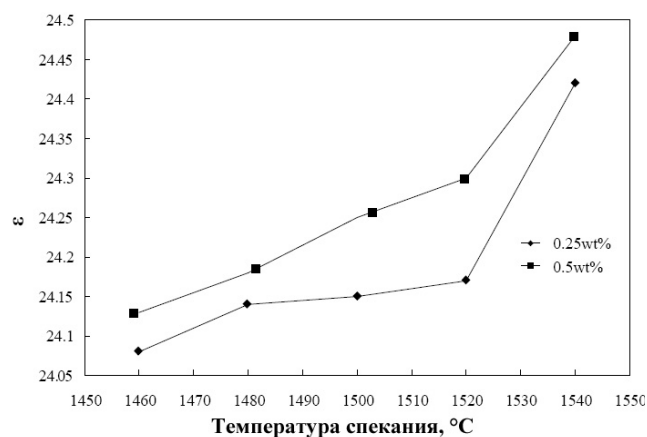
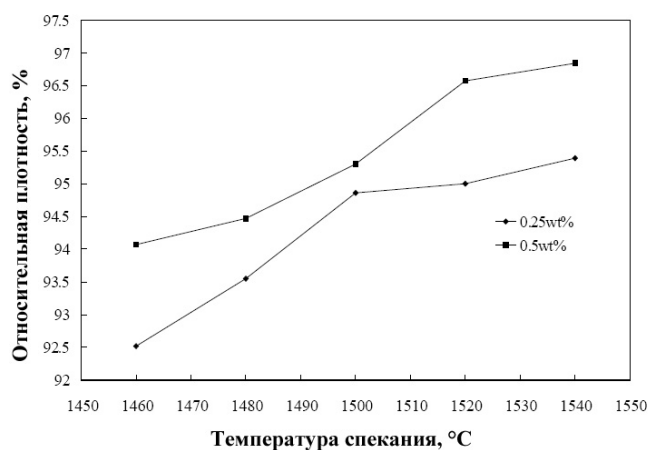


Рис. 7.15. Влияние добавки V_2O_5 на относительную плотность керамики $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, спеченной при различных температурах [52].

Рис. 7.16. Влияние добавки V_2O_5 на ϵ керамики $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, спеченной при различных температурах [52].

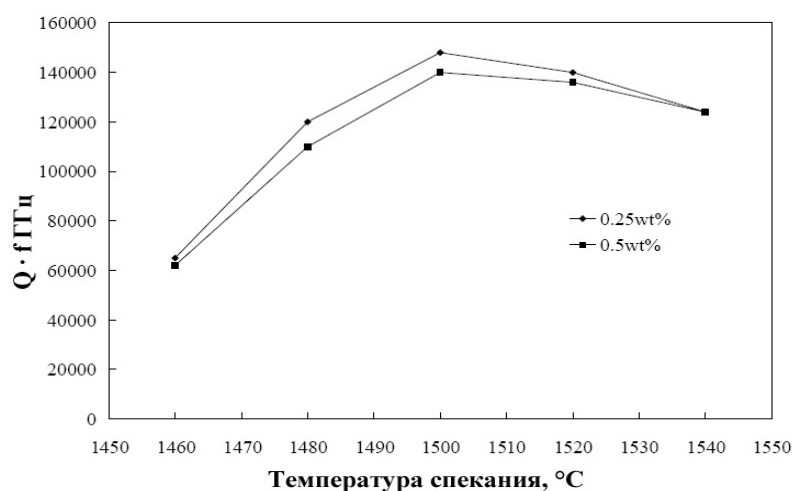


Рис. 7.17. Влияние добавки V_2O_5 на $Q \cdot f$ [51] керамики $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, спеченной при различных температурах [52].

Mg^{2+} , с двумя слоями, заполненными Ta^{5+} . При увеличении температуры синтеза от 1300 °C до 1600 °C, симметрия изменяется от $R\bar{m}3m$ к $P\bar{3}m1$. Величина упорядочения S изменяется от 0, для разупорядоченных структур, до 1, для полностью упорядоченных структур. В процессе спекания ВМТ домены упорядочения с гексагональной структурой зарождаются и растут в четырех эквивалентных направлениях (111). При встрече доменов, которые растут, образуются субграницы, которые находятся в высокотемпературном состоянии. Эти нанодомены играют роль зародышей (ядра) для роста больших доменов,

которые образуются в течение дополнительного отжига, что приводит к увеличению $Q \cdot f$. При добавлении к ВМТ примесь BaZrO_3 , наблюдается переход от 1:1 упорядочения к 1:2 упорядочению в интервале 10–25 мол. % BaZrO_3 . По сравнению с системой $\text{BZT}-\text{BaZrO}_3$, в системе $\text{ВМТ}-\text{BaZrO}_3$ равновесие происходит медленнее при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40—60 часов.

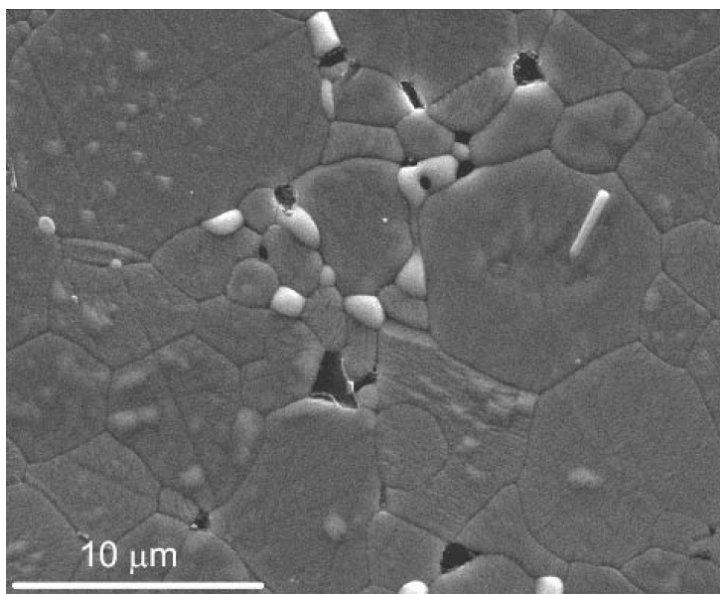


Рис. 7.18. SEM изображение ВМТ керамики, спеченной при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ [46]. Дополнительные фазы имеют светлый цвет [68].

Исследование электрофизических свойств показало, что в керамике $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ можно получить чрезвычайно высокие значения $Q \cdot f$ (до 43000 ГГц), при этом $\varepsilon = 24\text{—}25$ и $\tau_f \approx 0$ [22, 48, 66, 69, 70]. Дополнительный отжиг при высокой температуре в течение длительного времени способствует упорядочению 1:2 и увеличению $Q \cdot f$. Синтез из растворов позволил существенно понизить температуру спекания. Однако, при этом наблюдается снижение уровня упорядочения и, как следствие, уменьшения $Q \cdot f$ [56, 59].

В литературе имеется много противоречивых данных о величине добротности в этих материалах. Существенное влияние на величину добротности оказывают дополнительные фазы, которые возникают после спекания при высокой температуре. В работе [71] уточнялась фазовая диаграмма тройной системы $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7.19). Было

подтверждено существование фазы перовскита 3:1:1 ($\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$), фазы 9:1:7 со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы.

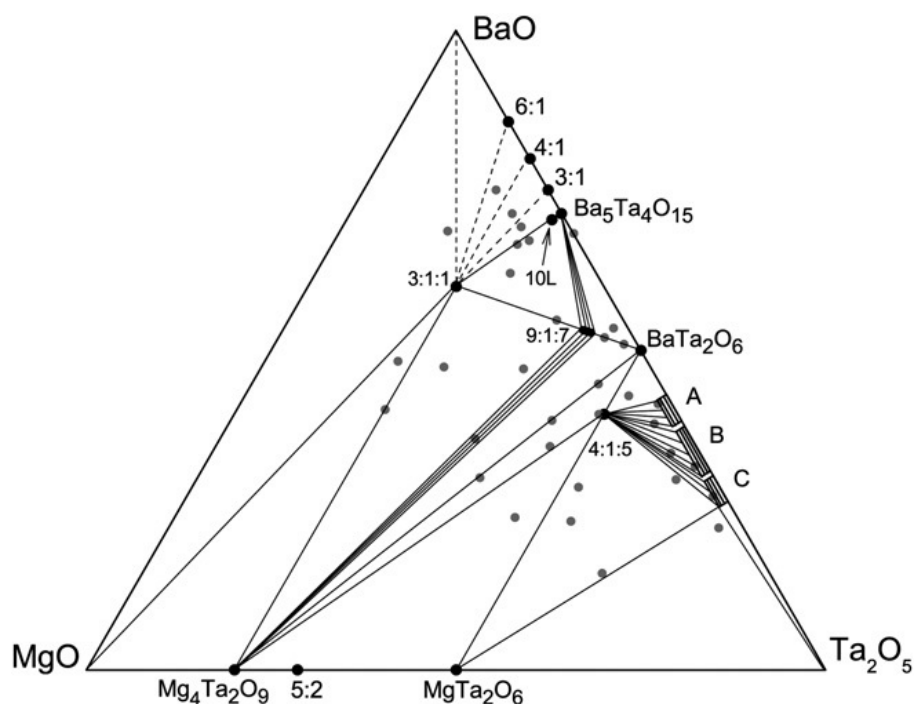


Рис. 7.19. Фазовая диаграмма BaO–MgO–Ta₂O₅ полученная для образцов спеченных на воздухе при 1450 °С. 10-слойная (10L) гексагональная структура Ba₁₀Mg_{0.25}Ta_{7.9}O₃₀ образуется только при 1600 °С и не может быть получена при 1450 °С. Серые точки обозначают составы, приготовленные в данном исследовании. Формулы и цифры обозначают различные фазы. При 1450 °С были идентифицированы только три тройных соединения, а именно, 3:1:1 = Ba₃MgTa₂O₉, 9:1:7 = Ba₉MgTa₁₄O₄₅ и 4:1:5 = Ba₄MgTa₁₀O₃₀. Было обнаружено, что BaO-богатые фазы, такие как 3:1, 4:1 и 6:1 в бинарной системе BaO–Ta₂O₅ нестабильны при комнатной температуре. Фаза 3:1:1 образует связанные линии с фазами Mg₄Ta₂O₉ и 9:1:7. Композиции вдоль Mg₄Ta₂O₉–BaTa₂O₆ линий содержат гексагональную полиморфную фазу BaTa₂O₆. Фазы, помеченные как А, В, и С являются соединениями типа ТВБ; А = Ba_хTa_{(10–2х)/5}[Ta₁₀O₃₀] где 3,40 ≤ х ≤ 3,93, В = Ba_уTa_{(14–2у)/5}[Ta₂₂O₆₂], где 5,11 ≤ у ≤ 6,773, С ¼ Ba_хTa_{(18–2х)/5}[Ta₃₄O₉₄], где 6,17 ≤ х ≤ 7,42.

Ba₉MgTa₁₄O₃₀ и соединение 4:1:5 (Ba₄MgTa₁₀O₃₀) со структурой близкой к вольфрамовой бронзе. Показано, что фаза со структурой 10-слойного гексагонального перовскита Ba₁₀Mg_{0.25}Ta_{7.9}O₃₀ образуется при 1600 °С. Установлено, что на величину добротности существенное влияние оказывают «внешние» потери, связанные с особенностями поведения ионов магния [72].

Показано, что контролируемые отклонения от стехиометрии ионов магния позволяет существенно подавить «внешние» потери, связанные с магнием и получить стабильно высокие значения добротности до 320000 ГГц [72]

7.3. $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN)

Первая информация о BZN, как высокودобротном СВЧ диэлектрике, была получена авторами [8]. Обычно BZN синтезируют методом твердофазных реакций, где в качестве исходных используют BaCO_3 , ZnO , Nb_2O_5 . Для понижения температуры спекания, дополнительно вводят: CuO , Sb_2O_3 , B_2O_3 , $\text{B}_2\text{O}_3\text{--LiF}$, $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$ [24, 49, 73]. В процессе спекания при высокой температуре ZnO испаряется, особенно с поверхности (рис. 7.20).

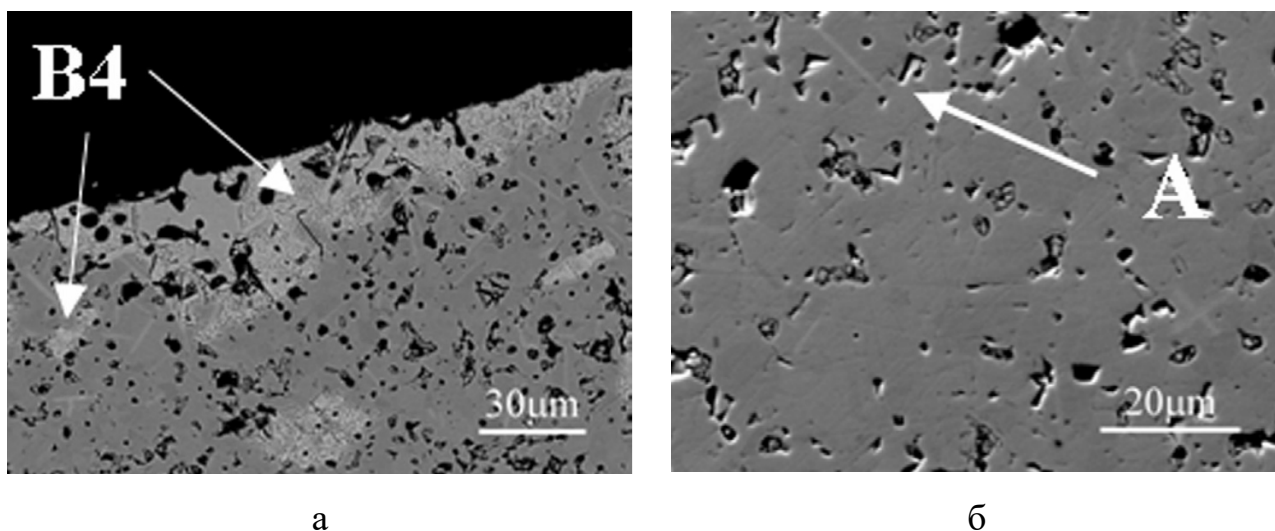


Рис. 7.20. SEM изображение поверхности (а) и внутреннего объема образцов $\text{Ba}_3\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+y}$ ($x = -0.07$), спеченных при 1470 °С в течение 8 часов: B4 — $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$; A — $\text{Ba}_8\text{ZnNb}_6\text{O}_{24}$ [74].

Это приводит к появлению дополнительных фаз, которые на поверхности и в объеме могут быть различными [74] (рис. 7.21). BZN испытывает переход из 1:2 упорядоченной структуры в разупорядоченную выше 1375 °С.

BZN характеризуется высокой добротностью ($Q \cdot f \sim 80000$ ГГц), $\varepsilon \sim 40$ и $\tau_f \sim 30$ ppm/°С [8, 49]. Значительные потери ZnO при высокотемпературном спекании приводит к образованию значительного количества дополнительных фаз и понижению $Q \cdot f$ [75]. Медленное охлаждение керамики после спекания,

способствует упорядочению структуры и повышению $Q \cdot f$ [76]. На свойства BZN положительное влияние оказывает добавка BaZrO_3 . Например, при спекании керамики BZN-BaZrO_3 при 1400°C , образуется разупорядоченная кубическая структура ($Pm3m$), которая имеет следующие параметры: $Q \cdot f \sim 96000$, $\varepsilon \sim 42$ и $\tau_f \sim 27 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ [77].

На свойства BZN существенное влияние могут оказывать малые отклонения от стехиометрии в катионных подрешетках [78—80]. Например, малый дефицит оксида бария и цинка а также незначительный избыток оксида ниобия при водит к повышению величины $Q \cdot f$ (рис. 7.22) [79]. Однако природа повышения величины $Q \cdot f$ в нестехиометрических перовскитах авторами [79] не выяснена.

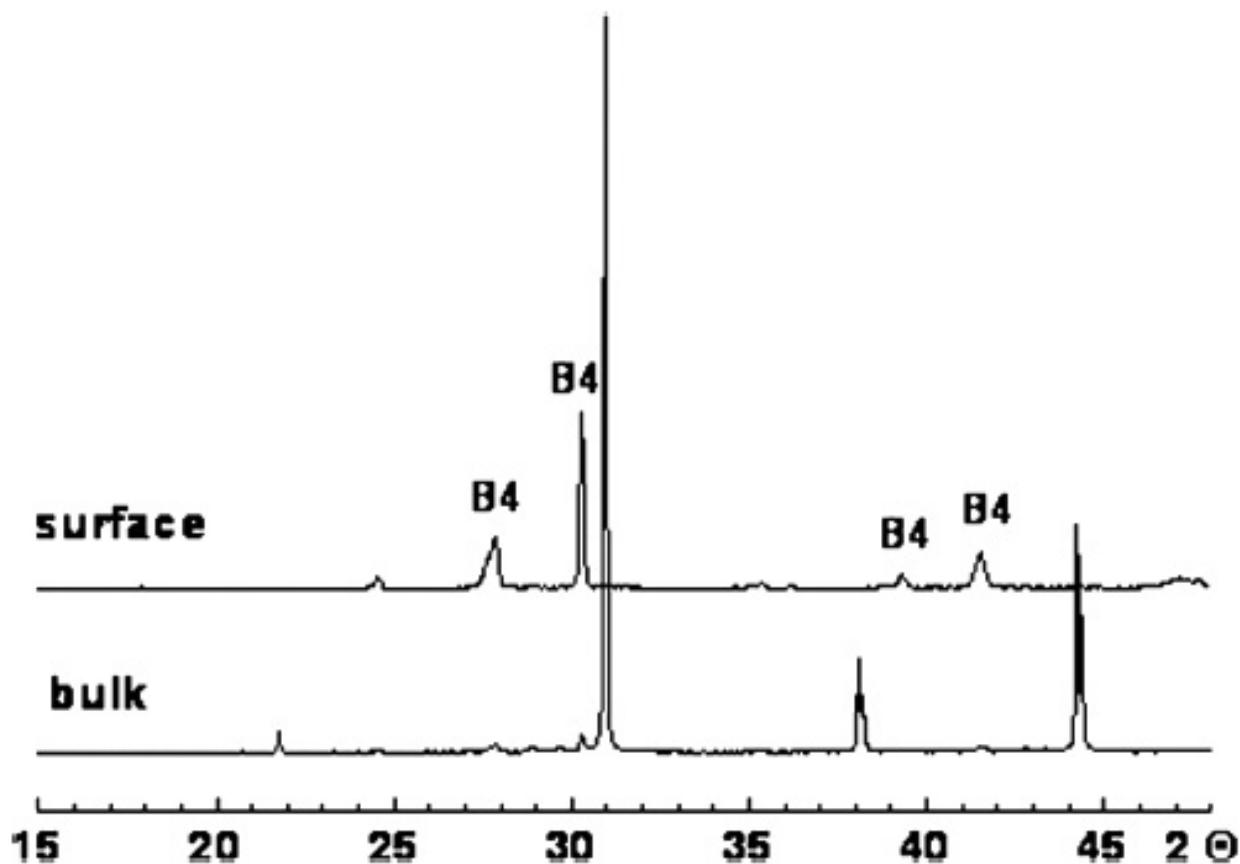


Рис. 7.21. Рентгенограмма поверхности и внутреннего объема образцов $\text{Ba}_3\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+\gamma}$ ($x = -0,07$), спеченных при 1470°C в течение 8 часов: B4 — $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [74].

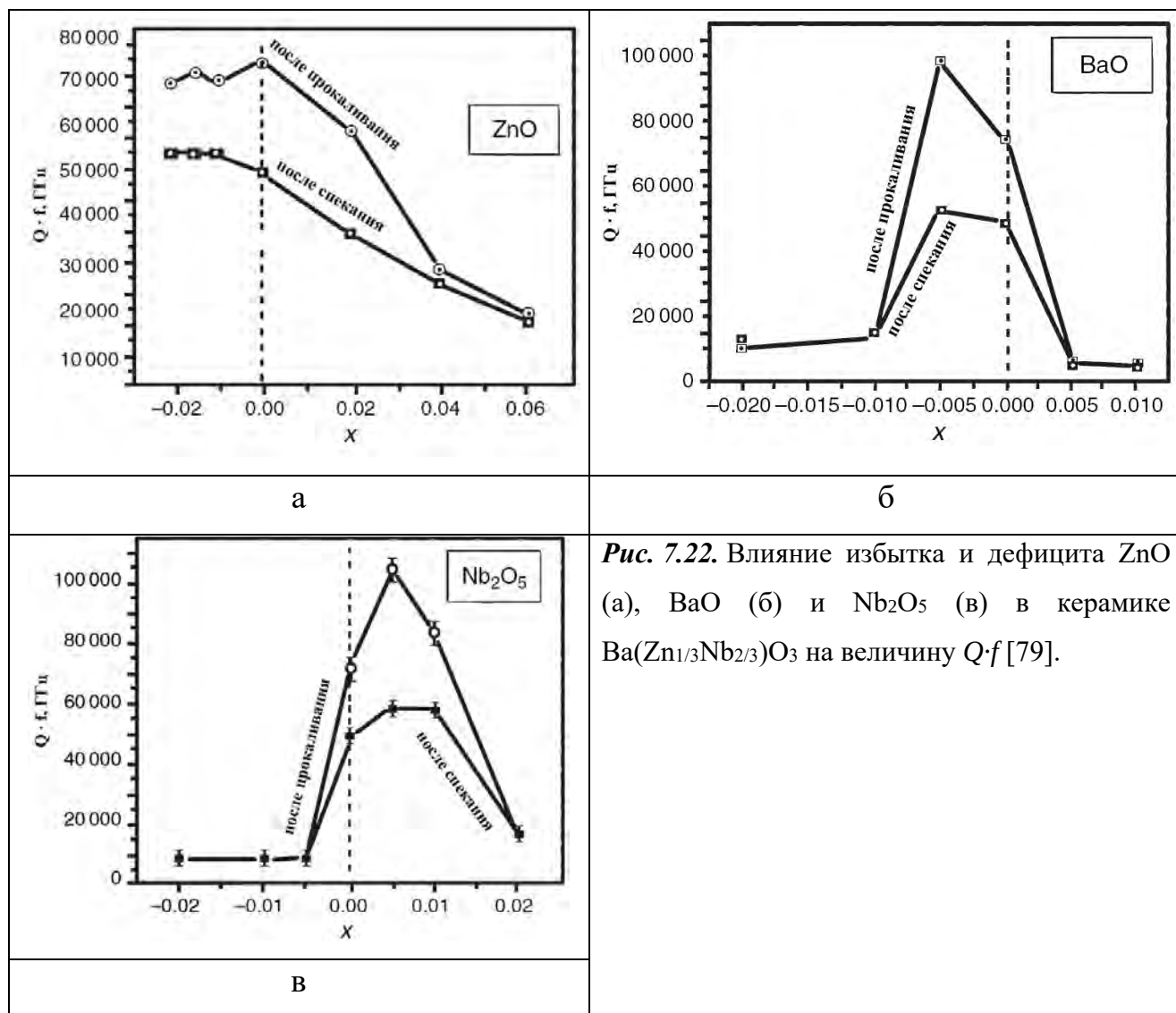


Рис. 7.22. Влияние избытка и дефицита ZnO (а), BaO (б) и Nb₂O₅ (в) в керамике Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ на величину Q·f [79].

7.4. Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BCN)

Ряд авторов исследовали диэлектрические свойства BCN в СВЧ диапазоне [81—85]. BCN испытывает переход порядок–беспорядок при 1400 °С [83]. Введение дополнительно BaZrO₃ разрушает упорядочение 1:3 и приводит к образованию 1:1 упорядочения в интервале 10—20 мол. % BaZrO₃. В этом случае температура перехода порядок-беспорядок снижается ниже 1300 °С. Спекание выше 1400 °С ведет к частичному испарению CoO, в результате чего образуются Ba- и Nb-обогащенные жидкие фазы, способствующие росту зерен и снижению уровня диэлектрических характеристик.

Поликристаллический BCN характеризуется высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 32$), добротности ($Q \cdot f \approx 40000\text{--}60000$) и $\tau_f = -10 \div -7 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ [83]. Авторами [82] показано, что дефицит Co в BCN приводит к образованию дополнительных фаз $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ и $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, присутствие которых понижает $Q \cdot f$.

7.5. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN)

Синтез BMN проводили методами твердофазных реакций и из растворов [86—89]. Спеченная керамика при высокой температуре ($> 1600^\circ\text{C}$) имела разупорядоченную кубическую структуру $Pm\bar{3}m$. На величину $Q \cdot f$ положительное влияние оказывают добавки BaWO_4 , что связано с увеличением плотности керамики и упорядочением. Добавление 3 мол. % BaWO_4 к BMN позволил получить $Q \cdot f \sim 83300 \text{ ГГц}$, $\epsilon \sim 31$, $\tau_f \sim 32 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ [89]. Авторами [68] детально исследовалось влияние температуры спекания на параметр упорядочения (S) различных Ta- и Nb-содержащих перовскитов, включая BMN (рис. 7.23), а также $Q \cdot f$ (рис. 7.24).

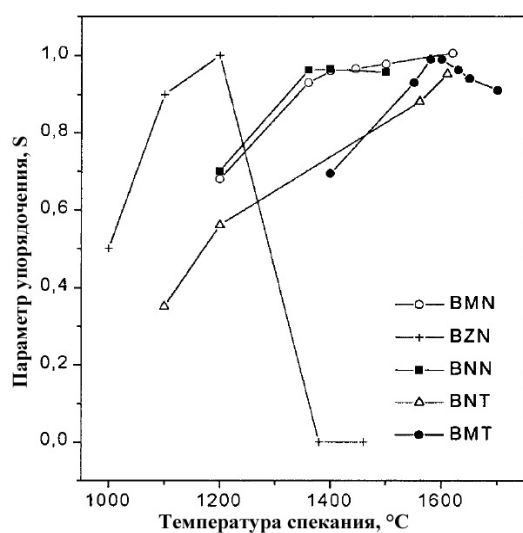


Рис. 7.23. Влияние температуры спекания на параметр упорядочения (S) керамики: $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ —BMN; $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ —ZN; $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ —BNN; $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ —BNT; $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ —BMT [68].

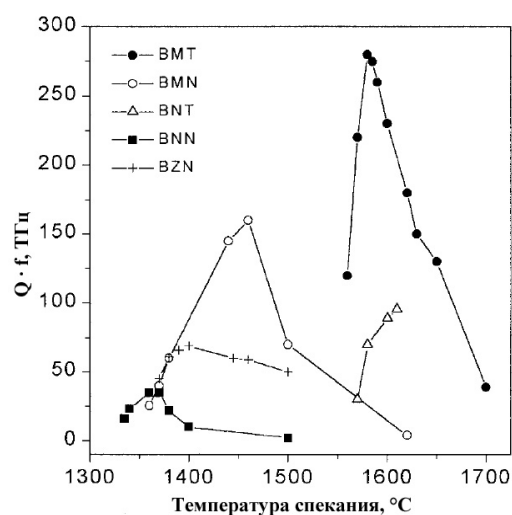


Рис. 7.24. Влияние температуры спекания на добротность $Q \cdot f$ (S) керамики: $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ —BMN; $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ —BZN; $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ —BNN; $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ —BNT; $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ —BMT [68].

Впервые было показано, что на основе BMN можно получить высокие значения добротности ($Q \cdot f \sim 150000$ ГГц) [68]. Однако повторяемость высоких значений $Q \cdot f$ в керамике BMN была невысокой.

7.6. Влияние нестехиометрии в катионных подрешетках ниобий-содержащих перовскитов на величину добротности

В литературе имелись сообщения о влиянии нестехиометрии в катионных подрешетках перовскитов на величину добротности $Q \cdot f$. Однако эти данные носили разрозненный характер и часто были противоречивы. Поэтому авторы [90] детально исследовали влияние нестехиометрии на добротность.

7.7. Исследование систем $Ba_{1+x}(M^{2+}_{1/3}Nb_{2/3})O_{3+x}$, где M^{2+} — Co, Mg, Zn ($-0,1 \leq x \leq 0,01$)

При $x < 0$ образуется узкая область однофазности. Ширина этой области увеличивается с увеличением ионного радиуса M^{2+} . Самая узкая область однофазности образуется в случае $M^{2+} = Co^{2+}$, а самая широкая область образуется в случае $M^{2+} = Zn^{2+}$ [90] (рис. 7.25).

Независимо от размеров ионов M^{2+} в интервале значений $0 \leq x \leq 0,01$ (избыток бария) все образцы однофазные (рис. 7.26). Однако при $x > 0$ керамика имеет высокую пористость (плохо спекается), что приводит к падению величины $Q \cdot f$.

При $x < 0$ величина $Q \cdot f$ ведет себя по разному в зависимости от размера иона M^{2+} . В случае $M^{2+} = Co^{2+}$ величина $Q \cdot f$ понижается из-за появления дополнительных фаз [90]. В случае $M^{2+} = Mg^{2+}$ или Zn^{2+} с уменьшением x величина $Q \cdot f$ растет, пока образец остается однофазным. При более сильном отклонении от стехиометрии в подрешетке Ba ($x < 0$) величина $Q \cdot f$ падает из-за появления дополнительных фаз. Максимальные значения добротности

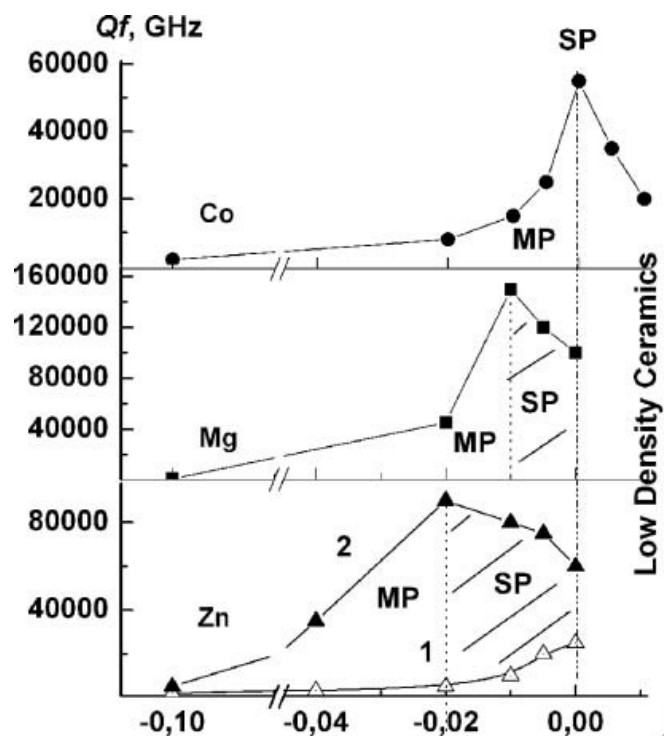


Рис. 7.25. Величина добротности $Q \cdot f$ для материалов $\text{Ba}_{1+x}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+x}$ в зависимости от содержания Ва, измеренная на частотах около 10 ГГц; MP — многофазная область, SP — однофазная область. Спекание Zn-содержащих материалов проводили при 1350 °C (1) и 1450 °C (2).

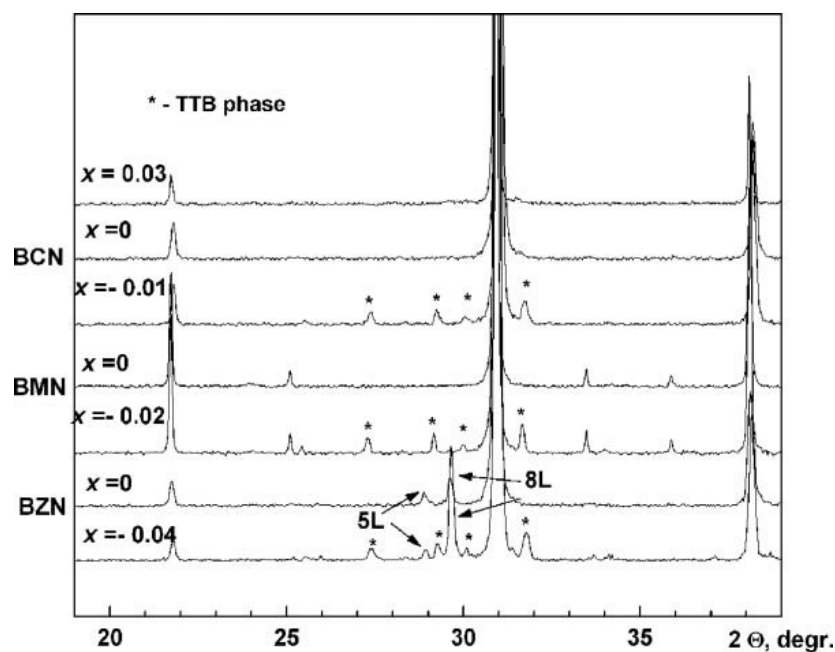


Рис. 7.26. Рентгенограммы порошков из измельченных спеченных образцов $\text{Ba}_{1+x}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+x}$. 5L — $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$; 8L — $\text{Ba}_8\text{M}^{2+}\text{Nb}_6\text{O}_{24}$; TTB — $\text{Ba}_9\text{M}^{2+}\text{Nb}_{14}\text{O}_{45}$.

наблюдаются в случае $M^{2+} = Co^{2+}$ при $x = 0$; в случае $M^{2+} = Mg^{2+}$ при $x = -0,01$ и в случае $M^{2+} = Zn^{2+}$ при $x = -0,02$ (рис. 7.25)

7.8. Исследование систем $Ba(M^{2+}_{(1+y)/3}Nb_{2/3})O_{3+y/3}$, где M^{2+} — Co, Mg, Zn ($-0,15 \leq y \leq 0,03$)

При отклонении от стехиометрии ($x < 0$) в подрешетке иона M^{2+} образуются узкие области однофазности. Однако в этом случае по сравнению с нестехиометрией в подрешетке бария ширина области однофазности сокращается с увеличением ионного радиуса M^{2+} ($Co \rightarrow Mg \rightarrow Zn$) (рис. 7.27). В случае значительных отклонений от стехиометрии ионов M^{2+} в интервале $-0,15 \leq y \leq 0$ образуется фаза гексагонального перовскита $Ba_8M^{2+}Nb_6O_{24}$. В отличие от кобальт- и магний-содержащих перовскитов в цинк-содержащих перовскитах при отклонении от стехиометрии в интервале $-0,15 \leq y \leq 0$ появляется также фаза $Ba_5Nb_4O_5$, которая в основном сконцентрирована вблизи поверхности образца.

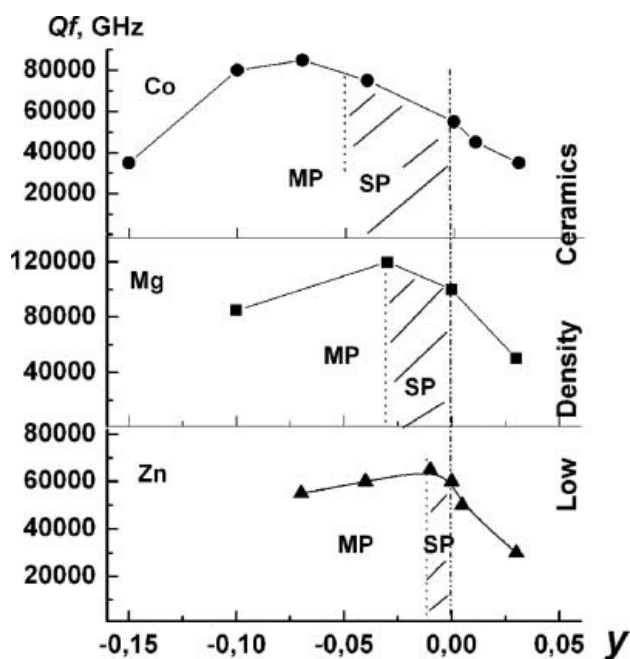
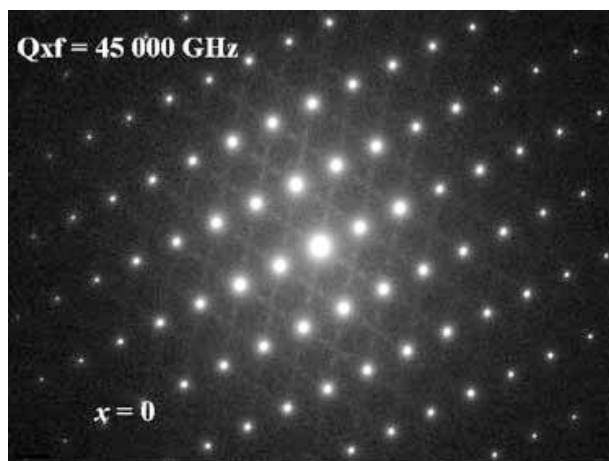
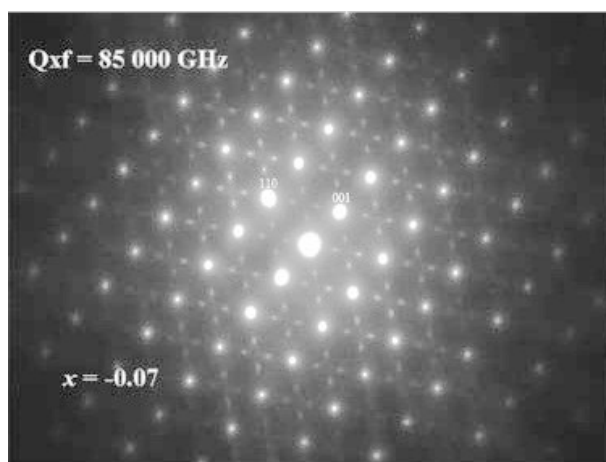


Рис. 7.27. Величина $Q \cdot f$ в зависимости от содержания M^{2+} в системе $Ba(M^{2+}_{(1+y)/3}Nb_{2/3})O_{3+y/3}$, измеренная на частотах около 10 ГГц; MP — многофазная область, SP — однофазная область.



а



б

Рис. 7.28. Электронные рентгенограммы образцов $\text{Ba}(\text{Co}^{2+}_{(1+x)/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+x/3}$, снятые в направлении $[110]$ элементарной ячейки перовскита. (Стрелками обозначены структурные рефлексы $[110]$ $[90]$).

а — стехиометрический состав, $x = 0$

б — нестехиометрический состав, $x = -0,07$

При $0 \leq y \leq 0,03$ все образцы однофазные однако в этом случае не удастся получить плотную керамику. Это приводит к уменьшению величины $Q \cdot f$ при отклонении от стехиометрии в интервале $0 \leq y \leq 0,03$.

При отклонении от стехиометрии в интервале $-0,15 \leq y \leq 0$ величина $Q \cdot f$ проходит через максимум (рис. 27). Максимальные добротности были достигнуты при $y = -0,07$ в $\text{Ba}(\text{Co}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+y/3}$, при $y = -0,03$ в $\text{Ba}(\text{Mg}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+y/3}$ и при $y = -0,01$ в $\text{Ba}(\text{Zn}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+y/3}$. Интересно отметить что в кобальт-содержащих перовскитах максимум величины $Q \cdot f$

достигнут в многофазной области, хотя в этой области возникающая вторая фаза гексагонального перовскита $\text{Ba}_8\text{M}^{2+}\text{Nb}_6\text{O}_{24}$, которая имеет добротность ниже основной фазы. Это объясняется тем, что отклонение от стехиометрии кобальта (магния) при $y < 0$ облегчает процесс диффузии ионов и как следствие способствует заметному упорядочению 1:2 в В подрешетке перовскитов [90], что приводит к появлению дополнительных структурных рефлексов на электронных рентгенограммах (рис. 7.28). Упорядочение катионов в подрешетке В сопровождается ростом величины $Q \cdot f$.

Однако, при значительных отклонениях от стехиометрии в интервале $-0,15 \leq y \leq 0$ величина $Q \cdot f$ уменьшается из-за появления значительной концентрации дополнительных фаз. Этот пример показывает, что нестехиометрия в перовскитах со сложными катионными подрешетками может приводить к росту $Q \cdot f$, если это способствует повышению плотности керамики, или способствует упорядочению ионов в сложных катионных подрешетках [90].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roy R. Multiple ion substitution in the perovskite lattice / R. Roy // J. Am. Ceram. Soc. – 1954. – V. 37, N 12. – P. 581–588.
2. Galasso F. S. Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of perovskite type / F. S. Galasso, L. Katz, R. Ward // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V. 81, N 4. – P. 820–823.
3. Galasso F. S. Alkaline earth tantalum oxygen phases including the crystal structure of an ordered perovskite compound $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ / F. S. Galasso, J. R. Barrante, L. Katz // J. Amer. Chem. Soc. – 1961. – V. 83, N 13. – P. 2830–2832.
4. Galasso F. S. Structure and properties of perovskite compounds / F. S. Galasso. – Headington Hill, Oxford : Pergamon Press, 1969. – 218 p.
5. Galasso F. S. Structure and properties of inorganic solids / F. S. Galasso. – Headington Hill, Oxford : Pergamon Press, 1970. – 227 p.

6. Galasso F. S. Perovskite and high Tc superconductors / F. S. Galasso. – New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1990. – 294 p.
7. Galasso F. S. Ordering in compounds of the $A(B_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ type / F. S. Galasso, J. Pyle // Inorg. Chem. – 1963. – V. 2, N 3. – P. 482–484.
8. Kawashima S. Dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics / S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda [et al.] // Proc. 1st Meeting Ferroelectric Materials & Their Applications. – 1977. – P. 293–296.
9. Kawashima S. $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies / S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1983. – V. 66, N 6. – P. 421–423.
10. Tochi K. Lattice vibration modes of $(1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ – $xBaZrO_3$ / K. Tochi, S. Nakamura, T. Ohgaku [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. – 1989. – V. 8, N 10. – P. 1144–1146.
11. Sagala D. A. Lattice energy calculation for ordered and disordered $Ba(Zn_{1/2}Ta_{2/3})O_3$ / D. A. Sagala, S. Nambu // J. Phys. Soc. Jpn. – 1992. – V. 61, N 5. – P. 1791–1797.
12. Qazi I. Order–disorder phase transition in $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ / I. Qazi, I. M. Reaney, W. E. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 15. – P. 2613–2616.
13. Rosenstein R. D. Superlattice madelung energy of idealized ordered perovskites / R. D. Rosenstein, R. Schor // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 38, N 7. – P. 1789–1790.
14. Kawashima S. Influence of ZnO evaporation on microwave dielectric loss and sinterability of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics / S. Kawashima // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1993. – V. 72, N 5. – P. 120–126.
15. Desu S. B. Microwave loss quality of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics / S. B. Desu, H. M. O Bryan // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – V. 68, N 10. – P. 546–551.
16. Reaney I. M. Ordering and quality factor in $0.95Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ – $0.05Sr(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ production resonators / I. M. Reaney, P. L. Wise, I. Qazi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, N 16. – P. 3021–3034.

17. Davies P. K. Effect of ordering induced domain boundaries of low loss $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ – BaZrO_3 perovskite microwave dielectrics / P. K. Davies, J. Tong, T. Negas // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80, N 7. – P. 1727–1740.
18. Davies P. K. Influence of Structural Defects on the Dielectric Properties of Ceramic Microwave Resonators / P. K. Davies // Ceramic Trans., "Materials and Processes for Wireless Communication". – 1995. – V. 53. – P. 183–197.
19. Mc Laren I. Hydrothermal synthesis and characterization of perovskite $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ / I. Mc Laren, S. Wannukorale, C. B. Ponton // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9, N 10. – P. 2663–2670.
20. Tolmer V. Low temperature sintering and influence of the process on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ / V. Tolmer, G. Desgardin // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80, N 8. – P. 1981–1991.
21. Roulland F. Influence of both milling conditions and lithium salt addition on the sinterability of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ / F. Roulland, R. Terras, S. Marinel // Mater. Sci. Eng. B. – 2003. – V. 104, N 3. – P. 156–162.
22. Lee C.-C. Effect of La/K A site substitution on the ordering of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ / C.-C. Lee, C.-C. Chou, D.-S. Tsai // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80, N 11. – P. 2885–2890.
23. Nomura S. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with temperature stable high dielectric constant and low microwave loss / S. Nomura, K. Toyoma, K. Kaneta // Jpn. J. Appl. Phys. – 1982. – V. 21, N 10. – P. L624–L626.
24. Tzou W.-C. Effect of BaTi_4O_9 on the sintering and microwave dielectric characteristics of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / W.-C. Tzou, C.-C. Chan, P.-S. Cheng // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40, N 17. – P. 4711–4714.
25. Roulland F. Effects of glass phase additives and stoichiometry on the $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{X}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{Ta}$ or Nb) sinterability and dielectric properties / F. Roulland, S. Marinel // J. Electroceram. – 2005. – V. 14, N 3. – P. 239–246.
26. Huang C.-L. Dielectric properties of copper oxide doped $0.95\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.05BaZrO_3 ceramics at microwave frequency / C.-L. Huang, R.-J. Lin, J.-F. Tzeng // Mater. Chem. Phys. – 2006. – V. 97, N 2-3. – P. 256–260.

27. Kim M.-H. Effect of B_2O_3 and CuO on the sintering temperature and microwave dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics / M.-H. Kim, S. Nahm, W.-S. Lee [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – V. 44, N 5A. – P. 3091–3094.
28. Kim B.-K. Probing of 1:2 ordering in $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics by XRD and Raman spectroscopy / B.-K. Kim, H. Hamaguchi, I.-T. Kim [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – V. 78, N 11. – P. 3117–3120.
29. Jacobson B. M. A powder neutron and X-ray diffraction determination of the structure of $Ba_3Ta_2ZnO_9$: An investigation of perovskite phases in the system Ba–Ta–Zn–O and the preparation of $Ba_2TaCdO_{5.5}$ and $Ba_2CeInO_{5.5}$ / B. M. Jacobson, B. E. Collins, F. Fender // Acta Crystallogr. B. – 1976. – V. 32, N 4. – P. 1083–1087.
30. Sagala D. A. Microscopic calculation of dielectric loss at microwave frequencies for complex perovskite $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ / D. A. Sagala, S. Nambu // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75, N 9. – P. 2573–2575.
31. Reaney I. M. Order–disorder behaviour in $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ / I. M. Reaney, I. Qazi, W. E. Lee // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88, N 11. – P. 6708–6714.
32. Kageyama K. Microstructures and microwave dielectric properties of $(Ba,Sr)(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (in Japanese) / K. Kageyama, J. Takahashi // Jpn. Soc. Powder Metall. – 1991. – V. 38. – P. 745–748.
33. Matsumoto K. $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics with ultralow loss at microwave frequencies / K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada [et al.] // Proc. 6th IEEE Intl. Symp. On Applications of Ferroelectrics IEEE, Bethlehem, PA, USA, 8-11 June – 1986. – P. 118–121.
34. Kim I. T. Lattice distortion of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ with ordering of B site cations / I. T. Kim, T. S. Oh, Y.-H. Kim // J. Mater. Sci. Lett. – 1993. – V. 12, N 3. – P. 182–184.
35. Yang J.-I. Effect of Ga_2O_3 on the microstructure and microwave dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics / J.-I. Yang, S. Nahm, C.-H. Choi [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – V. 41, N 2A. – P. 702–706.

36. Yang J.-I. Structural variation and microwave dielectric properties of ZrO_2 added $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / J.-I. Yang, S. Nahm, S.-J. Yoon [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43, N 1. – P. 211–214.
37. Kim M.-H. Microstructure and microwave dielectric properties of SnO_2 added $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / M.-H. Kim, B.-J. Kim, S. Nahm [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43, N 7A. – P. 4259–4262.
38. Lee C.-C. Variation in the ordering of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ with A site substitutions / C.-C. Lee, C.-C. Chou, D.-S. Tsai // Ferroelectrics. – 1998. – V. 206, N 1. – P. 293–305.
39. Kim M.-H. Effect of microstructure on microwave dielectric properties of Al_2O_3 added $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / M.-H. Kim, S. Nahm, W.-S. Lee [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43, N 4A. – P. 1438–1441.
40. Kim M.-H. Structural variation and microwave dielectric properties of TiO_2 -added $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ / M.-H. Kim, S. Nahm, W.-S. Lee [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – V. 24, N 13. – P. 3547–3552.
41. Jeong Y.-H. Effect of Ta_2O_5 on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / Y.-H. Jeong, M.-H. Kim, S. Nahm [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – V. 44, N 2. – P. 956–960.
42. Varma M. R. Effect of dopants on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / M. R. Varma, R. Reghunathan, M. T. Sebastian // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – V. 44, N 1A. – P. 298–303.
43. Tamura H. Improved high Q dielectric resonators with complex perovskite structure / H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – V. 67, N 4. – P. C59–C61.
44. Wakino K. Far infrared reflection spectra of $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Ta})\text{O}_3$ – BaZrO_3 dielectric resonator material / K. Wakino, M. Murata, H. Tamura [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69, N 1. – P. 34–37.
45. Yang J.-I. Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ with ZrO_2 addition / J.-I. Yang, S. Nahm, C.-H. Choi [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85, N 1. – P. 165–168.

46. Tamura H. Microwave dielectric losses caused by lattice defects / H. Tamura // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26, N 10-11. – P. 1775–1780.
47. Koga E. Large Q factor variation within dense, highly ordered $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ system / E. Koga, Y. Yamagishi, H. Moriwake [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26, N 10-11. – P. 1961–1964.
48. Matsumoto H. $\text{Ba}(\text{MgTa})\text{O}_3$ – BaSnO_3 high Q dielectric resonator / H. Matsumoto, H. Tamura, K. Wakino // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30, N 9B. – P. 2347–2349.
49. Nomura S. Ceramics for microwave dielectric resonator / S. Nomura // Ferroelectrics. – 1983. – V. 49, N 1. – P. 61–70.
50. Sugiyama M. Anomaly of dielectric constant $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution and its relation to structural change / M. Sugiyama, T. Nagai // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32, N 9B. – P. 4360–4364.
51. Huang C-L. Liquid phase sintering and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / C-L. Huang, R-J. Lin // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – V. 41, N 2A. – P. 712–716.
52. Huang C-L. Influence of V_2O_5 additions to $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics on sintering behavior and microwave dielectric properties / C-L. Huang, K-H. Chiang, S-C. Chuang // Mater. Res. Bull. – 2004. – V. 39, N 4-5. – P. 629–636.
53. Cheng C.-M. The sintering and microwave dielectric characteristics of MgO – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 glass fluxed $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / C.-M. Cheng, Y.-T. Hsieh, C.-F. Yang // Mater. Lett. – 2003. – V. 57, N 9-10. – P. 1471–1476.
54. Cheng C.-C. Effects of glass doping for the sinterability of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / C.-C. Cheng, Y.-T. Hsieh, C.-F. Yang // Ceram. Int. – 2002. – V. 28, N 3. – P. 255–260.
55. Surendran K. P. Effect of glass additives on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ / K. P. Surendran, P. Mohanan, M. T. Sebastian // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177, N 11. – P. 4031–4046.
56. Renoult O. Sol–gel powders for microwave dielectric resonators / O. Renoult, J. P. Boilot, F. Chaput [et al.] // Ceramics today-Tomorrow ceramics. – 1991. – P. 1991–1997.

57. Scholler M. Sol-gel synthesis of advanced microwave ceramics and their dielectric properties / M. Scholler, W. Wersing // European Mater. Res. Soc. Monographs Euro-gel. – 1992. – P. 255–263.
58. Liang M.-H. Enhancing the sinterability of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ dielectrics by using chemically derived powders / M.-H. Liang, S.-Y. Wu, C.-T. Hu [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2003. – V. 79, N 2-3. – P. 276–278.
59. Lee Y. C. Microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ materials synthesized by inverse microemulsion process / Y. C. Lee, M. H. Liang, C. T. Hu [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 15. – P. 2755–2758.
60. Youn H.-J. Microstructural characteristics of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics and its related microwave dielectric properties / H.-J. Youn, K.-Y. Kim, H. Kim // Jpn. J. Appl. Phys. – 1996. – V. 35, N 7. – P. 3947–3953.
61. Yoon H. Effect of BaO/WO_3 addition on the microwave loss quality of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ / H. Yoon, J. J. Yoon, W. S. Kim [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38, N 9B. – P. 5616–5620.
62. Lu C.-H. Reaction kinetics, sintering characteristics and ordering behaviour of microwave dielectrics: barium magnesium tantalates / C.-H. Lu, C. C. Tsai // J. Mater. Res. – 1996. – V. 11, N 5. – P. 1219–1227.
63. Surendran K. P. Effect of nonstoichiometry on the structure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})\text{O}_3$ / K. P. Surendran, M. T. Sebastian, P. Mohanan [et al.] // Chem. Mater. – 2005. – V. 17, N 1. – P. 141–151.
64. Lan W. A. Influence of Zr doping on the microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ materials / W. A. Lan, M.-H. Liang, C.-T. Hu [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2003. – V. 79, N 2-3. – P. 266–269.
65. Liang M.-H. Effects of sintering process on microstructure characteristics of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics and their microwave dielectric properties / M.-H. Liang, C.-T. Hu, H.-F. Cheng [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 15. – P. 2759–2763.

66. Kolodiazhnyi T. V. Effect of preparation conditions on cation ordering and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / T. V. Kolodiazhnyi, A. Petrice, G. P. Johari [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22, N 12. – P. 2013–2014.
67. Ra S. H. Processing and microwave dielectric properties of barium magnesium tantalates ceramics for high quality personnel communication service filters / S. H. Ra, P. P. Phule // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14, N 11. – P. 4259–4265.
68. Kolodiazhnyi T. Synthesis and dielectric properties of barium tantalates and niobates with complex perovskite structure / T. Kolodiazhnyi, A. Petric, A. Belous [et al.] // J. Mater. Res. – 2002. – V. 17, N 12. – P. 3182–3189.
69. Ratheesh R. Whispering Gallery mode microwave characterization of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ dielectric resonators / R. Ratheesh, M. T. Sebastian, P. Mohanan [et al.] // J. Phys. D. – 1999. – V. 32, N 21. – P. 2821–2826.
70. Kolodiazhnyi T. Probing point defects in $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ by ESR, PAS and dielectric spectroscopy / T. Kolodiazhnyi, G. Annino, A. Younker [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26, N 10-11. – P. 1921–1924.
71. Kolodiazhnyi T. Phase equilibria in the $\text{BaO-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ system / T. Kolodiazhnyi, A. A. Belik, T. C. Ozawa [et al.] // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19, N 43. – P. 8212–8215.
72. Kolodiazhnyi T. Origin of extrinsic dielectric loss in 1:2 ordered, single-phase $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ / T. Kolodiazhnyi // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V. 34, N 7. – P. 1741–1753.
73. Roulland F. $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sintering temperature lowering for silver co-sintering applications / F. Roulland, S. Marinell // Ceram. Int. – 2006. – V. 32, N 4. – P. 377–383.
74. Belous A. G. Low-Loss Microwave Ceramics Based on Non-Stoichiometric Perovskites $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / A. G. Belous, O.V. Ovchar, O. V. Kramarenko [et al.] // 11 European Meeting on Ferroelectricity, Slovenia, Bled. – 2007. – P. 52.

75. Noh S.-Y. Effect of structural changes on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / S.-Y. Noh, M. J. Yoo, S. Nahm [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 41, N 5A. – P. 2978–2981.
76. Scott R. I. Development of low cost, high performance $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ based materials for microwave resonator applications / R. I. Scott, M. Thomas, C. Hapson // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 23, N 14. – P. 2467–2471.
77. Huang C.-L. Dielectric properties of $0.95\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.05BaZrO_3 ceramics at microwave frequency / C.-L. Huang, C.-S. Hsu, S.-J. Lu // *Mater. Lett.* – 2003. – V. 57, N 22-23. – P. 3602–3605.
78. Wu H. Influence of non-stoichiometry on the structure and properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectrics – I. Substitution of $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$ / H. Wu, P. K. Davies // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89, N 7. – P. 2239–2249.
79. Wu H. Influence of non-stoichiometry on the structure and properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectrics — II. Compositional variations in pure BZN / H. Wu, P. K. Davies // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89, N 7. – P. 2250–2263.
80. Kim I. T. Effect of non-stoichiometry and chemical inhomogeneity on the order–disorder phase formation in the complex perovskite compounds $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / I. T. Kim, K. S. Hong, S. J. Yoon // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V. 30, N 2. – P. 514–521.
81. Ahn C.-W. Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / C.-W. Ahn, S. Nahm, Y.-S. Lim [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 41, N 8. – P. 5277–5280.
82. Azough F. Effect of non-stoichiometry on the structure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / F. Azough, C. Leach, R. Freer // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26, N 14. – P. 2877–2884.
83. Melodetsky I. Effect of $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and BaZrO_3 on the cation order and properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave ceramics / I. Melodetsky, P. K. Davies // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21, N 15. – P. 2587–2591.

84. Ahn C.-W. Effects of microstructure on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics / C.-W. Ahn, H.-J. Jang, S. Nahm [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, N 14. – P. 2473–2478.
85. Veres A. Physical properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solutions / A. Veres, S. Marinel, M. Pollet // J. Phys. Chem. Solids. – 2006. – V. 67, N 4. – P. 822–827.
86. Paik J. H. The effect of Mg deficiency on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / J. H. Paik, S. Nahm, J.-D. Byulin [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. – 1998. – V. 17, N 20. – P. 1777–1780.
87. Fukui T. Preparation of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as microwave dielectrics through alkoxide hydroxide route / T. Fukui, C. Sakari, M. Okayama // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 7. – P. 1883–1887.
88. Moreira R. L. Raman spectroscopic evaluation of the long range order in $\text{Ba}(\text{B}^{1/3}\text{B}^{2/3})\text{O}_3$ ceramics / R. L. Moreira, F. M. Fatinaga, A. Dias // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 78, N 4. – P. 428–430.
89. Tian Z.-Q. Effect of BaWO_4 on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / Z.-Q. Tian, H.-X. Liu, H.-T. Yu [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2004. – V. 86, N 1. – P. 228–232.
90. Belous A. G. Microwave Quality Factor of Cation-Deficient Perovskites $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / A. G. Belous, O. V. Ovchar, B. Jancar [et al.] // Ferroelectrics. – 2012. – V. 435, N 1. – P. 166–175.

СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ СО СТРУКТУРОЙ КОЛУМБИТА

При разработке коммуникационных систем, работающих в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн необходимы материалы с высоким значением добротности (Q), которые в отличие от известных высокодобротных СВЧ диэлектриков на основе танталата бария со структурой перовскита [1—3], были бы дешевле и не требовали высоких температур спекания. Известно, что тантал-содержащие перовскиты $\text{BaZn}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ (BZT), $\text{BaMg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ (BMT) характеризуются высоким уровнем свойств: $\varepsilon \sim 30\text{—}35$, $\tau_f \sim 0$ и экстремально высокое значение добротности $Q \cdot f \sim 150000\text{—}300000$ ГГц. Однако значительный спрос на высокодобротную керамику, которая началась после 1990 г. и связанная с развитием мобильной связи, привел к тому, что цена на Ta_2O_5 выросла с \$ 75 за 1 кг в 1991 г. до \$ 500 за 1 кг в 2000 г. [4]. Следует отметить что Ta_2O_5 составляет до 60 масс. % в высокодобротных тантал-содержащих перовскитах. В последнее время найдены новые источники тантал-содержащей руды, что привело к падению цены на Ta_2O_5 . В настоящее время цена 1 кг Ta_2O_5 \$ 75. Это в 4 раза выше цены на оксид ниобия. Поэтому стоимость и относительно ограниченные ресурсы тантала привели к росту интереса к альтернативным материалам, в частности к ниобий-содержащим перовскитам $\text{BaZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ (BZN), $\text{Ba}(\text{Zn}/\text{Co})_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ (BZCN), а также материалам со структурой колумбита MNb_2O_6 , где М — двухзарядный катион, например, Mg, Zn, Co. Исключением являются соединения SrNb_2O_6 и BaNb_2O_6 , которые из-за больших размеров иона стронция и бария не кристаллизуются в структуре колумбита [5].

8.1. Структура колумбита

Минерал колумбит, из которого получают металлический ниобий, это минерал с орторомбической кристаллической структурой который описывается формулой $(\text{Fe/Mn/Mg})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$. Колумбиты, которые рассматриваются в данном разделе являются бинарными ниобатами состава $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$. В структуре колумбита катионы M^{2+} и Nb находятся в центре октаэдров, окруженных шестью атомами кислорода.

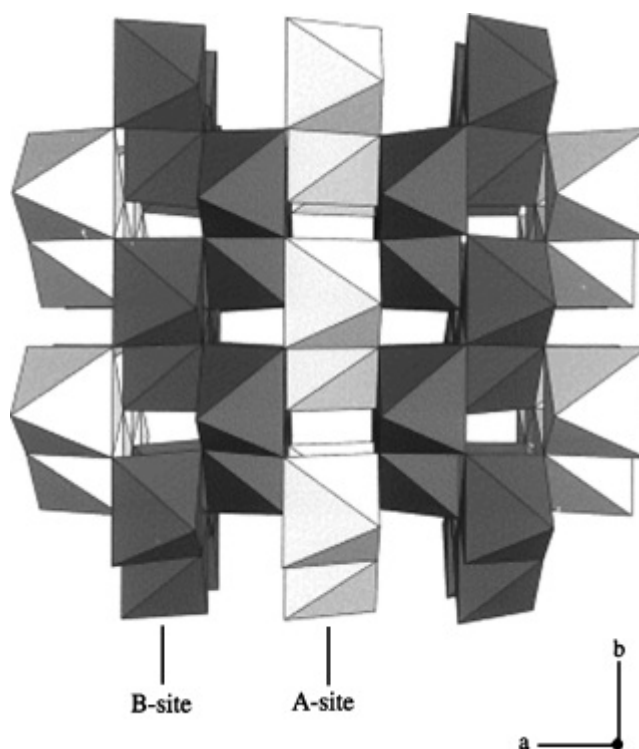


Рис. 8.1. Октаэдрическая структура колумбита восьмигранная ($\text{A} = \text{M}^{2+}$, $\text{B} = \text{Nb}^{5+}$) спроектированная вдоль оси c [001] [5].

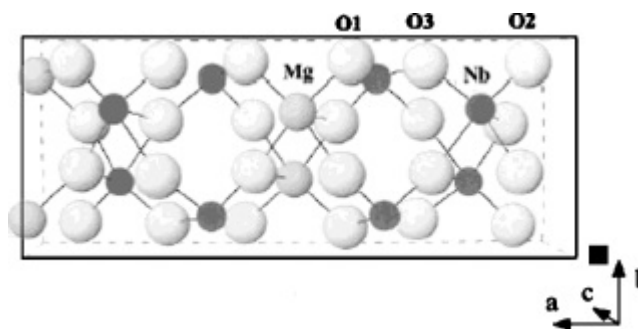


Рис. 8.2. Элементарная ячейка колумбита MgNb_2O_6 [6].

Таблица 8.1. Параметры решетки, рассчитанные плотности и объем эл. ячеек ниобий-содержащих колумбитов по ISCD данным [6].

$M^{2+}Nb_2O_6$	Zn^{2+}	Mg^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}
Простр. группа	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pcan</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pcan</i> (60)
<i>a</i> (Å)	14,208 0	5,7000	14,141 0	14,926 0	14,021 7	14,423 6	14,102 7	14,263 0	5,8480
<i>b</i> (Å)	5,7260	14,193 0	5,7010	5,7520	5,6752	5,7609	5,6093	5,7318	14,781 7
<i>c</i> (Å)	5,0400	5,0320	5,0370	5,2040	5,0150	5,0839	5,1223	5,0378	5,1419
Расчет. плотность (г·см ⁻³)	5,62	4,99	5,58	4,70	5,67	5,29	5,66	5,44	—
Cell Volume (10 ⁶ пм ³)	410,03	407,09	406,07	446,79	399,07	422,44	405,21	411,85	444,48
ISCD no.	01– 076– 1827	00– 033– 0875	00– 031– 0426	01– 071– 2406	01– 072– 0481	01– 072– 0484	01– 081– 0269	01– 075– 2158	00– 038– 1428

Октаэдры MO_6 и NbO_6 образуют зигзагообразные цепочки октаэдров MO_6-NbO_6 , соединенные ребрами (рис. 8.1). В полностью упорядоченном состоянии образуются повторяющиеся октаэдрические слои $MNb NbM NbNb$, с орторомбическим α - PbO типом структуры [7], пространственная группа № 60 (либо *Pbcn*, *Pcan*) с соотношением параметров решетки 1:1,14:2,5 (рис. 8.2). Параметр решетки, плотность, объем элементарной ячейки для ниобий-содержащих колумбитов приведены в табл. 8.1.

8.2. Синтез ниобий-содержащей керамики со структурой колумбита

Синтез однофазных материалов со структурой колумбита связан с рядом проблем. Например, при использовании твердофазного метода синтеза

однофазный MgNb_2O_6 со структурой колумбита образуется после термообработки при 1150°C в течении 4 ч. Однако при термообработке выше и ниже 1150°C появляется дополнительная фаза $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [8]. С целью получения однофазных материалов со структурой колумбита использовали синтез из растворов [9], из расплавов [10], оксалатный метод [11]. Сложность получения однофазных ниобатов со структурой колумбита, например, MgNb_2O_6 , объясняется, в частности тем, что одновременно с образованием фазы MgNb_2O_6 идет образование фазы $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [8]. Следует отметить, что в системе Mg-Nb-O образуется ряд соединений: MgNb_2O_6 , $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{11(1/3)}\text{O}$ [12, 13]. Однако только фазы MgNb_2O_6 , $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ стабильны при комнатной температуре [14]. Поэтому, например, однофазный MgNb_2O_6 , получен методом твердофазных реакций только после термообработки в течении длительного времени (20—24 ч.) [8, 15]. Авторы [16—18] выяснили особенности образования колумбитов состава MgNb_2O_6 , CoNb_2O_6 , ZnNb_2O_6 при использовании метода твердофазных реакций. При синтезе MgNb_2O_6 в качестве исходных реагентов использовали MgO квалификации «ч. д. а.», Nb_2O_5 «ч. д. а.», а также наноразмерный оксид ниобия, синтезированный из растворов. Смеси гомогенизировали в шаровой мельнице в среде бидистиллированной воды. Полученную шихту упаривали, дополнительно сушили при $100\text{—}150^\circ\text{C}$ и пропускали через капроновое сито. Для исследования фазовых превращений при синтезе из высушенной шихты прессовали заготовки под давлением 50 МПа и проводил термообработку в интервале $20\text{—}1400^\circ\text{C}$.

Исходя из данных рентгенофазового анализа в исследуемых смесях независимо от типа реагентов (промышленный оксид ниобия или синтезированный осаждением из растворов) образование фазы MgNb_2O_6 начинается после 700°C (рис. 8.1, 8.2). При 700°C в смеси присутствуют в основном Nb_2O_5 и MgO . В то время как наиболее интенсивный пик MgO (200) виден при 43° , изменение интенсивности и положения пиков Nb_2O_5 в зависимости от температуры указывает на прохождение ряда морфологических

преобразований. При синтезе оксида ниобия осаждением из растворов существенное влияние на его кристаллическую структуру оказывает температура прокали. Вначале образуется низкотемпературная фаза (N1) оксида ниобия (PDF N27–1003). Переход из низкотемпературной фазы (N1) в фазу (β -Nb₂O₅ (N2) (PDF N26–885) протекает вблизи 700 °С. Следующий морфотропный переход из β -Nb₂O₅ в высокотемпературную модификацию (N3) наблюдается при 900 °С (рис. 8.3, кривая 3). Исследования показали, что однофазный MgNb₂O₆ при использовании осажденных реагентов и небольшом времени прокали (1 ч.) образуется при высокой температуре ($\approx$ 1400 °С). Кристаллическая структура промышленного оксида ниобия соответствует структуре β -Nb₂O₅ (N2) (рис. 8.4).

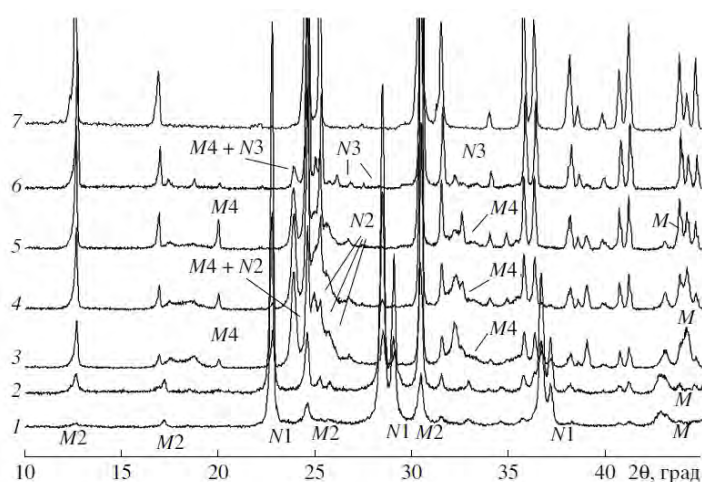


Рис. 8.3. Изменение фазового состава смеси MgO + Nb₂O₅ (осажденный Nb₂O₅ в процессе термообработки в течение 1 ч. при 700 (1), 800 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1400 °С (7) (N — Nb₂O₅: PDF N27–1003 и 26–0885 (N1), 72–1121 (N2) и 37–1468 (N3)); M — MgO (PDF N45–0946), M2 — MgNb₂O₆, M4 — Mg₄Nb₂O₉).

При нагреве смеси выше 900 °С присутствуют пики, относящиеся к структуре N2 и N3 оксида ниобия. Интенсивность пиков фазы MgNb₂O₆ монотонно увеличивается с ростом температуры. Однако даже после прокали при 1100 °С (1 ч.) в смеси присутствует значительное количество исходных реагентов. В то время как пики, относящиеся к MgO, полностью исчезают выше 1200 °С, в продукте прокали присутствуют небольшие количества

оксида ниобия. Однофазный MgNb_2O_6 образуется при 1400 °С (1 ч.).

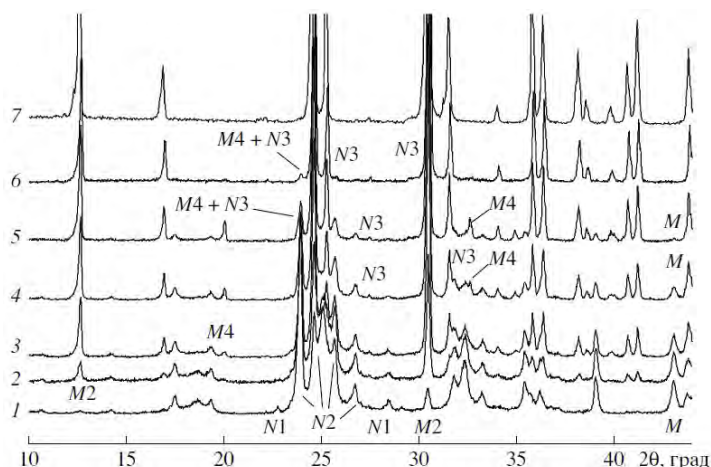
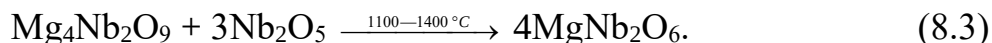


Рис. 8.4. Изменение фазового состава смеси $\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (промышленный Nb_2O_5) в процессе термообработки в течение 1 ч. при 700 (1), 800 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1400 °С (7) (N — Nb_2O_5 : PDF N27–1003 и 26–0885 (N1), 72–1121 (N2) и 37–1468 (N3)); M — MgO (PDF N45–0946), M2 — MgNb_2O_6 , M4 — $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (PDF N38–1459)).

Пики, относящиеся к $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, присутствуют на рентгенограммах продуктов, прокаленных в интервале 900—1200 °С. Анализ рентгенограмм показывает, что образование MgNb_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ идет параллельно. При 1200 °С независимо от типа исходных реагентов продукт представляет собой смесь основной фазы MgNb_2O_6 и небольших количеств $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и Nb_2O_5 . Полученные результаты позволяют представить процесс образования ниобата магния следующим образом:



Однофазный MgNb_2O_6 можно получить, повышая температуру до 1400 °С (рис. 8.3, 8.4) или увеличивая длительность термообработки при относительно невысоких температурах (рис. 8.5).

На рентгенограмме порошка, синтезированного при 1150 °С в течение 1 ч., присутствуют рефлексы фазы $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (рис. 8.5). Увеличение продолжительности термообработки до 6 ч. приводит к получению

однофазного MgNb_2O_6 (рис. 8.3).

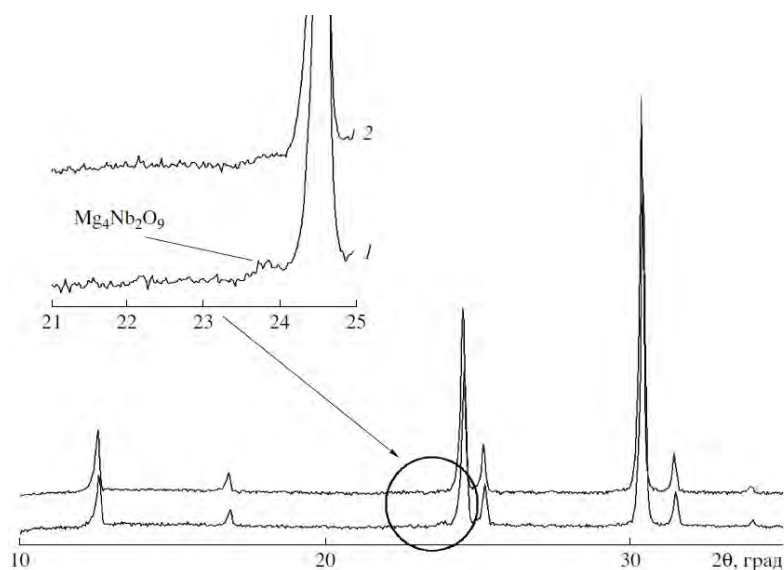


Рис. 8.5. Дифрактограммы порошков прокаленных при 1150 °С в течение 1 (1) и 6 ч. (2).

Согласно результатам РФА образование метаниобата кобальта CoNb_2O_6 начиналось при температуре около 550 °С [18] и полностью завершалось в области 1100—1150 °С (рис. 8.6).

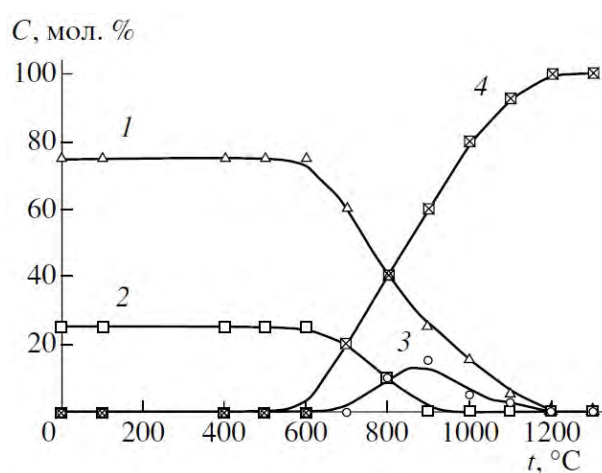
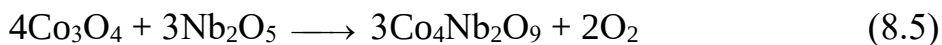
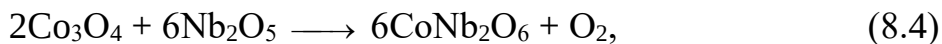


Рис. 8.6. Фазовый состав смеси $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ в процессе термообработки в течение 1 ч.: 1 — Nb_2O_5 , 2 — Co_3O_4 , 3 — $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, 4 — CoNb_2O_6 .

При этом в интервале температур 700—900 °С наблюдали одновременно два параллельных процесса образования ниобатов кобальта CoNb_2O_6 и $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$:



При более высоких температурах (900—1150 °С) образование CoNb_2O_6 происходило при взаимодействии промежуточной фазы $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ с остатком исходного Nb_2O_5 :



Увеличение времени выдержки при термообработке смеси в области температур 1100—1150 °С до 6—8 ч. приводило к исчезновению на дифрактограммах рефлексов Nb_2O_5 и $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. В то же время на основании рентгеновских исследований нельзя полностью исключить факт присутствия их незначительных количеств (до 1—2 масс. %) в конечном продукте. Было показано [19] что нет различий в синтезе CoNb_2O_6 при использовании CoO или Co_2O_3 . В отличие от MgNb_2O_6 и CoNb_2O_6 образование колумбита состава ZnNb_2O_6 идет в одну стадию [19]. Согласно результатам РФА ZnNb_2O_6 происходит в интервале температур 500—800 °С без образования промежуточных продуктов. При 800 °С образуется однофазный ZnNb_2O_6 (рис. 8.7).

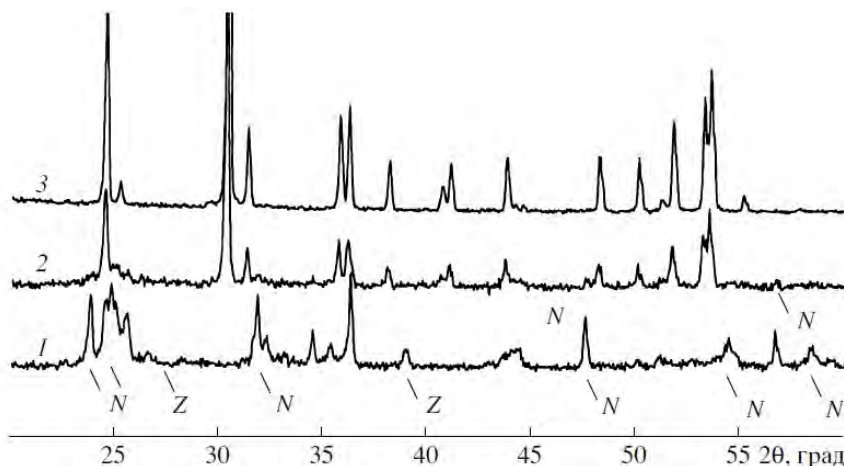


Рис. 8.7. Фазовые превращения в системе $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ при 500 (1), 700 (2), 800 °С (3) (Z — ZnO (PDF N21-1486), N — Nb_2O_5 (PDF N27-1003, 26-0885, 32-0711); синтез на воздухе в течение 4 ч.).

Дальнейшее увеличение как температуры так и времени термообработки не приводит к появлению дополнительных фаз, что характерно для магний- и кобальт-содержащих колумбитов. Эта особенность синтеза ZnNb_2O_6 позволяет проводить предварительную термообработку шихты при относительно низких температурах порядка 800—1000 °С, что обеспечивает ее высокую химическую активность в процессе спекания керамики [19].

При исследовании MnNb_2O_6 было обнаружено присутствие двух нестехиометрических составов с небольшим избытком либо марганца, либо ниобия [20]. Это указывает на неустойчивость стехиометрического состава MnNb_2O_6 . Эти изменения состава были достаточно малыми, и их удалось обнаружить с помощью сканирующей микроскопии. Особенности образования колумбитов других химических составов приведено в [6].

Для получения колумбитов использовали также другие методы синтеза. Например, для синтеза MgNb_2O_6 использовали механохимический метод синтеза [21]. Получали ZnNb_2O_6 из расплавов [22]. Для синтеза ниобатов со структурой колумбита использовали осаждение из растворов [23—25]. Некоторые колумбиты были получены золь-гель методом, например CoNb_2O_6 , NiNb_2O_6 [26]. Однако применение этих методов не всегда обеспечивало получение однофазных колумбитов и не повышало электрофизические свойства керамики. Также получали пленки MgNb_2O_6 методом импульсного лазерного осаждения на порошке MgO [27].

8.3. СВЧ диэлектрические свойства колумбитов

Впервые о колумбитах как о перспективных СВЧ диэлектриках было сообщено авторами [28], которые привели высокие значения добротности для ZnNb_2O_6 ($Q \cdot f = 44000$ ГГц). В то же время они информировали о невысоких значениях добротности для CoNb_2O_6 ($Q \cdot f = 6800$ ГГц) и MgNb_2O_6 ($Q \cdot f = 1280$ ГГц). Все три состава имели величину диэлектрической

проницаемости (ε) 20—21 и температурный коэффициент резонансной частоты (τ_f) $-70 \div -85$ ppm/°C. Позже многие авторы [20, 29] получали материалы со структурой колумбита и показали, что они часто демонстрируют значительно выше значения добротности (табл. 8.2) по сравнению с данными приведенными авторами [29]. Возможно, что это было связано с тем, что авторы [29] получали керамику с высокой пористостью.

Таблица 8.2. СВЧ свойства ниобатов со структурой колумбита [6].

Состав	ε	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm	f_r , ГГц	Спекание	Удельная плотность, г/см ³	Литература
ZnNb ₂ O ₆	23,2	84500	-75,8	6,29	1200°C/2 ч.	94,4%	[20]
	25,0	83700	-56,1	10	1150°C/2 ч.	95%	[30]
	20	44000	-85	4	1200°C/5 ч.	91%	[29]
	23,0	81000	-68	10	1300°C/8 ч.	—	[19]
	23,7	81220	-58	6–8	1150°C/2 ч.	99%	[31]
	23,0	82200	-71,2	6–10	1150°C/2 ч.	97%	[32]
	21,2	103730	-73	4,18	1200°C/4 ч.	97%	[33]
	23,7	74500	-55	4–6	1200°C/2 ч.	98,1%	[34]
	23	83000	-58	3,5	1260°C/4 ч.	95%	[34]
	23	90000	-80	5–9	1140°C	—	[35]
MgNb ₂ O ₆	19,9	79600	-64,9	6,79	1300°C/2 ч.	93,9%	[20]
	20,1	95900	-72,0	6,79	1300°C/50 ч.	—	[20]
	21,4	93800	-70	10	1300°C/2 ч.	95%	[30]
	21	1280	-80	4	1300°C/5 ч.	95%	[29]
	19,4	58000	-55	10	1400°C/8 ч.	—	[17]
	22	90000	-68,5	6–10	1350°C/2 ч.	95%	[36]
	19,2	68805	-70	6–8	1350°C/2 ч.	95,5%	[32]
	23	104000	-61	—	1400°C/4 ч.	98%	[17]
CaNb ₂ O ₆	18,8	49600	-52,9	6,89	1350°C/2 ч.	97,5%	[20]
	19,6	21500	13,3	10	1400°C/2 ч.	95%	[30, 31]

Состав	ε	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm	f_r , ГГц	Спекание	Удельная плотность, г/см ³	Литература
	14,7	22300	-22,6	—	1400°C/2 ч.	92%	[37]
MnNb ₂ O ₆	20,9	12900	-74,3	6,77	1150°C/2 ч.	94,1%	[20]
	22,4	34300	-59,6	10	1150°C/2 ч.	95%	[30, 31]
CoNb ₂ O ₆	22,0	41700	-66,6	6,67	1150°C/2 ч.	95,6%	[20]
	22,8	11300	-44,7	10	1100°C/2 ч.	95%	[30, 31]
	20	6800	-70	4	1100°C/5 ч.	88%	[29]
	20,5	81000	-70	10	1400°C/8 ч.	—	[18]
NiNb ₂ O ₆	21,0	19300	-71,3	6,55	1200°C/2 ч.	94,5%	[20]
	22,6	40100	-38,0	10	1150°C/2 ч.	95%	[30, 31]
	23,6	18900	-62	4,36	1300°C/4 ч.	98%	[34]
	20,7	19800	-33	9	1300°C/2 ч.	99,8%	[34]
CuNb ₂ O ₆	17,1	7100	-45,1	7,44	1000°C/2 ч.	92,5%	[20]

Режимы обжига существенно влияют на свойства ниобий-содержащих колумбитов. Высокой добротности характерна для керамики ZnNb₂O₆, которая имеет высокую плотность и большие зерна керамики.

Детальное влияние нестехиометрии на электрофизические свойства ниобий-содержащих колумбитов состава MgNb₂O₆ CoNb₂O₆ и ZnNb₂O₆ было проведено авторами [17—19].

Анализ дифрактограмм, полученных при исследовании образцов состава Mg_{1-x}Nb₂O_{6-x} с $x > 0$ указывает на присутствие в продукте дополнительной фазы Nb₂O₅, в то время как при $0,05 < x < 0$ образуется однофазный продукт. Однако электронно-микроскопические исследования показывают, что во всем интервале значений x в образцах присутствует вторая фаза: при $x > 0$ — Nb₂O₅, при $0,05 < x < 0$ — Mg₄Nb₂O₉ (рис. 8.8). Увеличение времени спекания приводит к значительному уменьшению количества второй фазы. При этом только в случае стехиометрического состава ($x = 0$) получается однофазный продукт (рис. 8.8). Пики, относящиеся к MgO, полностью исчезают выше

1200 °С, в продукте прокалки присутствуют небольшие количества оксида ниобия. Однофазный MgNb_2O_6 образуется при 1400 °С (1 ч.).

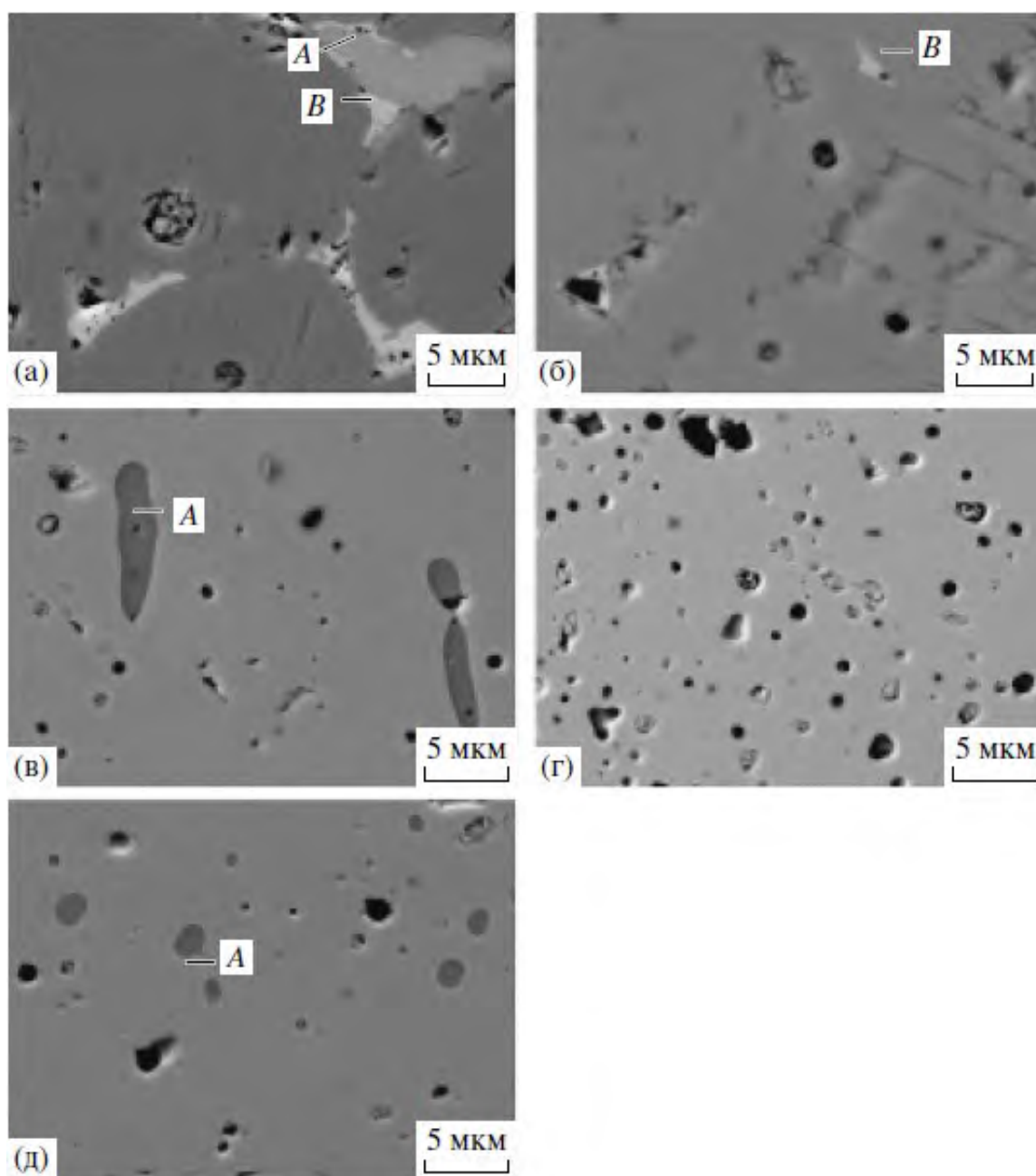


Рис. 8.8. Микрофотографии образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ с $x = 0,03$ (а), 0 (б), $-0,03$ (в) (время термообработки 2 ч.) $x = 0$ (г), $-0,03$ (д) (время термообработки 6 ч.): А — $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, В — Nb_2O_5 .

Результаты исследований диэлектрических свойств образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ в СВЧ-диапазоне показаны на рис. 8.9 и в таблице 8.3.

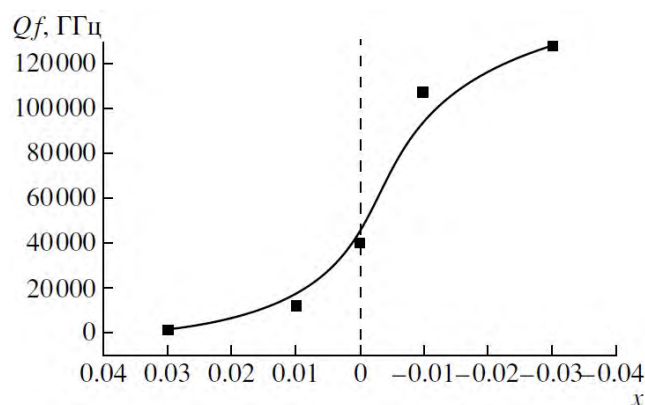


Рис. 8.9. Зависимости произведения $Q \cdot f$ от состава образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ (на частоте ≈ 10 ГГц).

Полученные данные показывают, что в исследованном интервале концентраций величина диэлектрической проницаемости (ϵ) изменяется в пределах 18,5—21,5. Присутствие дополнительной фазы Nb_2O_5 ($x > 0$) в значительной степени понижает электрическую добротность. В то же время при $-0,05 < x < 0$ значение Q растет, достигая $Q \cdot f = 128000$ ГГц. Следует отметить, что в интервале $-0,05 < x < 0$, в котором наблюдаются высокие значения Q , материалы неоднородны. Дополнительная фаза $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, которая имеет структуру корунда, характеризуется небольшими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 12$) и очень высокой электрической добротностью $Q \cdot f = 210000$ ГГц [38]. Вероятно, присутствие в ниобате магния со структурой колумбита малых количеств фазы $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ со структурой корунда, положительно влияет на величину электрической добротности неоднородных образцов состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ ($-0,05 < x < 0$).

Таблица 8.3. Диэлектрические параметры керамики $\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ на частоте 10 ГГц.

Примечание. $\text{TK}f_{\text{рез}}$ — температурный коэффициент резонансной частоты.

x	$f_{\text{рез}}$, ГГц	$Q \cdot f$, ГГц	ϵ	$\text{TK}f_{\text{рез}} \cdot 10^{-6}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$
-0,03	9,28	1400	20,8	-56
-0,01	9,56	12000	19,7	-56
0	9,76	40000	18,5	-56

x	$f_{\text{рез}}, \text{ ГГц}$	$Q \cdot f, \text{ ГГц}$	ε	$\text{TK}f_{\text{рез}} \cdot 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$
0,01	9,60	107000	18,5	–59
0,03	9,55	128000	21,5	–62

В кристаллической структуре $\text{Co}^{2+}\text{Nb}^{5+}_2\text{O}_6$ возможно перераспределение кристаллографических позиций, находящихся в кислородных октаэдрах, между ионами Co^{2+} и Nb^{5+} [39]. При этом можно ожидать, что как размер иона Co^{2+} , так и соотношение катионов Nb:Co в элементарной ячейке будут влиять на кристаллографические искажения структуры колумбита и, как следствие, — на фазовый состав и электрофизические свойства синтезированного материала.

Согласно данным РФА, в случае $x > 0$ образцы состава $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ содержали две кристаллические фазы: основную CoNb_2O_6 и следовые количества Nb_2O_5 , концентрация которого возрастала с увеличением x (рис. 8.10, дифрактограммы 1, 2).

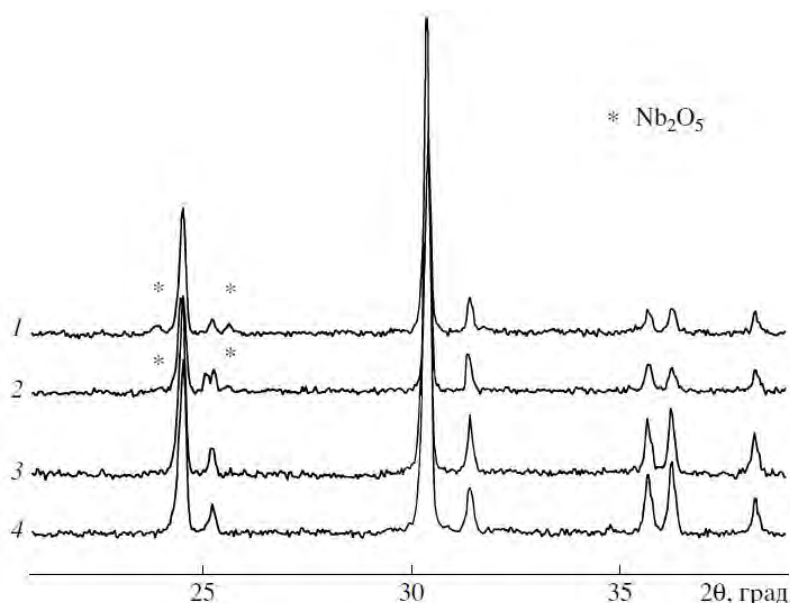


Рис. 8.10. Дифрактограммы поликристаллических образцов состава $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ с $x = 0,05$ (1), $0,03$ (2), $-0,03$ (3) и $-0,05$ (4), полученных в процессе термообработки при 1150°C в течение 1 (1, 2) и в течение 6 ч. (3, 4).

Этот факт подтверждает анализ микрофотографий шлифов керамики соответствующих составов (рис. 8.11, а, б). Следует отметить, что при $x > 0$ рассчитанное из EDX-спектров соотношение Nb:Co в матричной фазе слабо зависит от x (рис. 8.12).

В случае отрицательных значений x , когда соотношение Nb:Co в исходной смеси было меньше 2, однофазные материалы были получены в области значений $0 > x > -0,03$. При дальнейшем увеличении отрицательных значений x ($-0,03 > x > -0,05$) в матричной фазе CoNb_2O_6 были обнаружены следовые количества кристаллической фазы с более высоким содержанием кобальта.

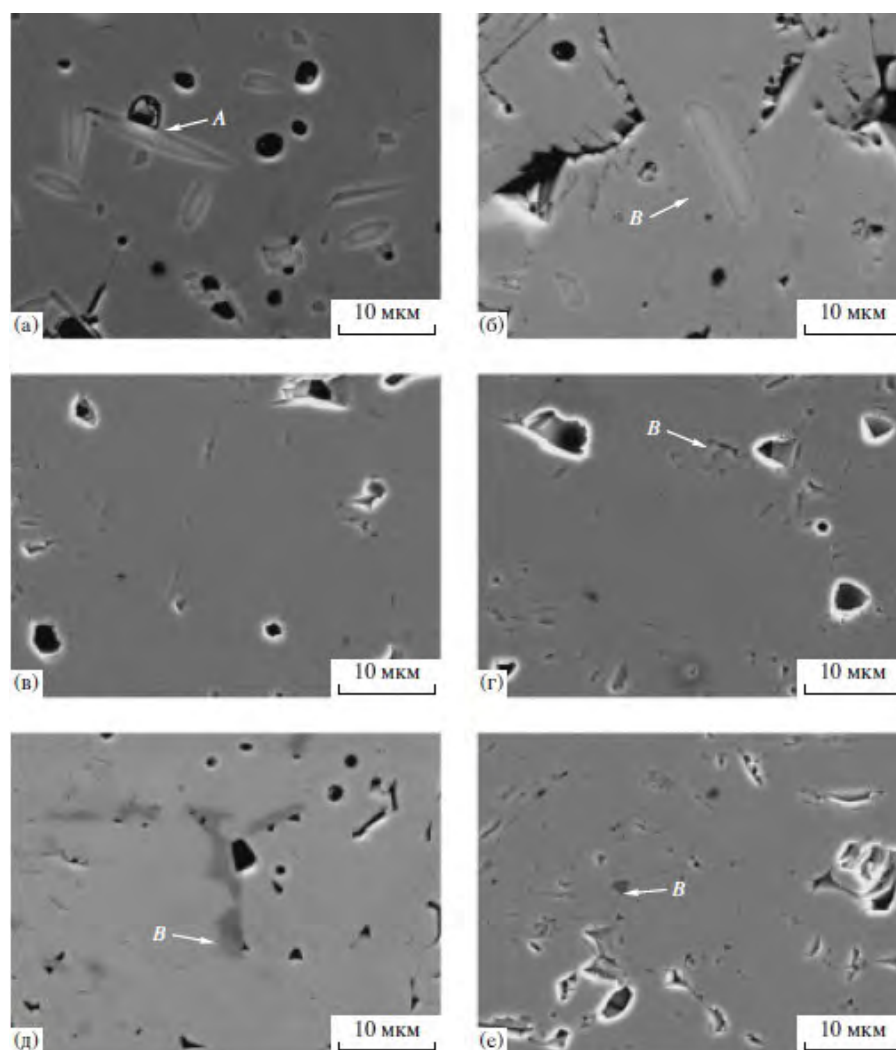


Рис. 8.11. Микрофотографии шлифов поликристаллических образцов состава $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ с $x = 0,05$ (а), $0,03$ (б), 0 (в), $-0,03$ (г) и $-0,05$ (д, е), спеченных при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 (а—г, е), 6 ч. (д): А — Nb_2O_5 , В — $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

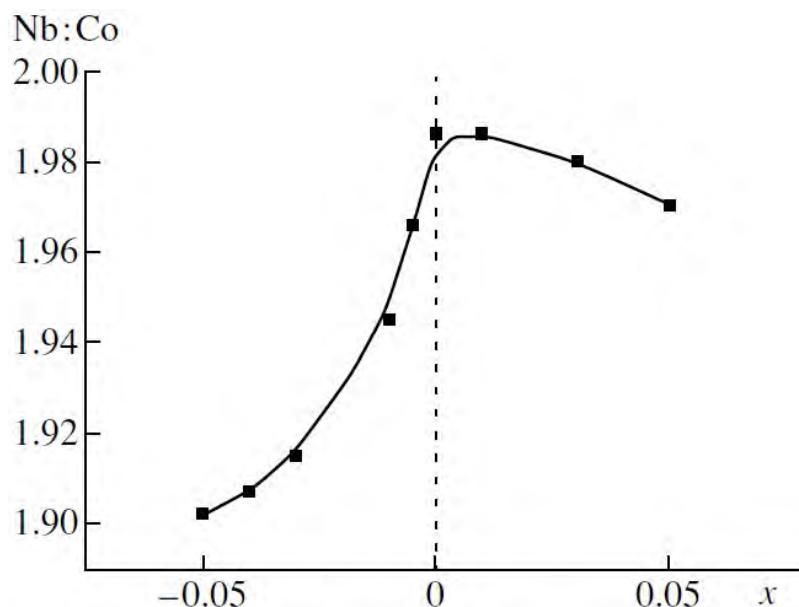


Рис. 8.12. Экспериментально установленное соотношение Nb:Co в матричной фазе $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ в зависимости от x .

Микровключения дополнительной фазы имели размеры порядка 0,5—1,0 мкм (рис. 8.11, г, е), что не позволяло корректно определить их химический состав с помощью EDX. Однако характер фазовых превращений при синтезе колумбита (рис. 8.6) позволяет предположить, что состав дополнительной фазы соответствует $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Концентрация дополнительной фазы практически не увеличивалась с ростом x (рис. 8.11, г—е). Вместе с тем уменьшение времени выдержки при температуре спекания до 1—2 ч. приводило к увеличению размера и концентрации микровключений $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (рис. 8.11, д). При $x < 0$ соотношение Nb:Co в матричной фазе монотонно уменьшалось во всей исследованной области отрицательных значений x (рис. 8.12). Необходимо отметить тот факт, что, несмотря на достаточно высокие погрешности использованного метода EDX при определении точного значения концентраций Nb и Co в матричной фазе, результаты микроанализа, тем не менее, позволяют проследить общую тенденцию монотонного уменьшения соотношения Nb:Co в спеченных материалах с ростом отрицательных значений x . Данные РФА и микроструктурных исследований (рис. 8.10, 8.11) указывают на существование однофазной области $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-2.5y}$, где $y = 2x/(x - 1)$, в

пределах $0 < y < 0,058$. С уменьшением соотношения Nb:Co в составе исходной смеси (увеличением y) наблюдали незначительное смещение положения рентгеновских рефлексов в сторону более высоких значений 2θ (рис. 8.10), что свидетельствует об уменьшении объема элементарной ячейки.

Учитывая тот факт, что при изменении химического состава размеры зерен в исследованных материалах не изменялись, наблюдаемое уширение рентгеновских рефлексов указывает на рост внутренних напряженностей кристаллической решетки колумбита $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-2.5y}$ вероятно, связанный с искажениями его структуры при дефиците ниобия. Результаты измерений диэлектрических свойств образцов состава $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ представлены в таблице 8.4.

Таблица 8.4. Фазовый состав и диэлектрические параметры на частоте 10 ГГц образцов состава $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$.

x	Фазовый состав	ε	$\text{TK}\varepsilon \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$O \cdot f, \text{ ГГц}$
0,05	$\text{CoNb}_2\text{O}_6, \text{Nb}_2\text{O}_5$	19,9	150	800
0,03	$\text{CoNb}_2\text{O}_6, \text{Nb}_2\text{O}_5$	19,8	155	2500
0,01	$\text{CoNb}_2\text{O}_6, \text{Nb}_2\text{O}_5$	20,0	160	3500
0	CoNb_2O_6	20,5	155	82000
0,01	CoNb_2O_6	20,7	152	59000
0,03	CoNb_2O_6	20,2	135	49000
0,04	$\text{CoNb}_2\text{O}_6, \text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	20,0	135	37000
0,05	$\text{CoNb}_2\text{O}_6, \text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	20,0	130	34000

Полученные данные указывают на то, что в исследованном концентрационном интервале соотношение Nb:Co практически не влияет на значение диэлектрической проницаемости (ε), которая находилась в пределах $\varepsilon = 20\text{—}21$ для всех исследованных материалов. Значение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости ($\text{TK}\varepsilon$) оставалось неизменным ($130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в области $x > 0$ ($\text{Nb:Co} > 2$) и незначительно уменьшалось с увеличением дефицита ниобия ($x < 0$) от $150 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в стехиометрическом CoNb_2O_6 до $130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в $\text{CoNb}_{1.9}\text{O}_{5.75}$ ($x = -0,05$). В то же время наблюдали значительную

зависимость электрической добротности Q (величина которой здесь и далее по тексту выражена в виде произведения $Q \cdot f$, где f — частота измерений) от x (рис. 8.13).

Для всех образцов с $x > 0$ были получены относительно низкие величины добротности ($Q \cdot f < 2000$), что, вероятно, связано с присутствием в материалах Nb_2O_5 . В случае $x < 0$ величина добротности монотонно уменьшалась с уменьшением соотношения Nb:Co (рис. 8.13). Наиболее высокие значения добротности ($Q \cdot f = 82000$) были получены для стехиометрического CoNb_2O_6 . Следует отметить, что измеренные значения добротности по крайней мере в два раза превышают значения, полученные другими исследователями [20, 30]. Анализ полученных результатов указывает на то, что величина электрической добротности исследованных образцов в основном определяется двумя факторами: присутствием фазы Nb_2O_5 при $x > 0$, приводящим к заметному снижению Q , и ростом внутренних напряжений кристаллической решетки и присутствием дополнительной фазы $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ при $x < 0$, приводящими к плавному снижению Q .

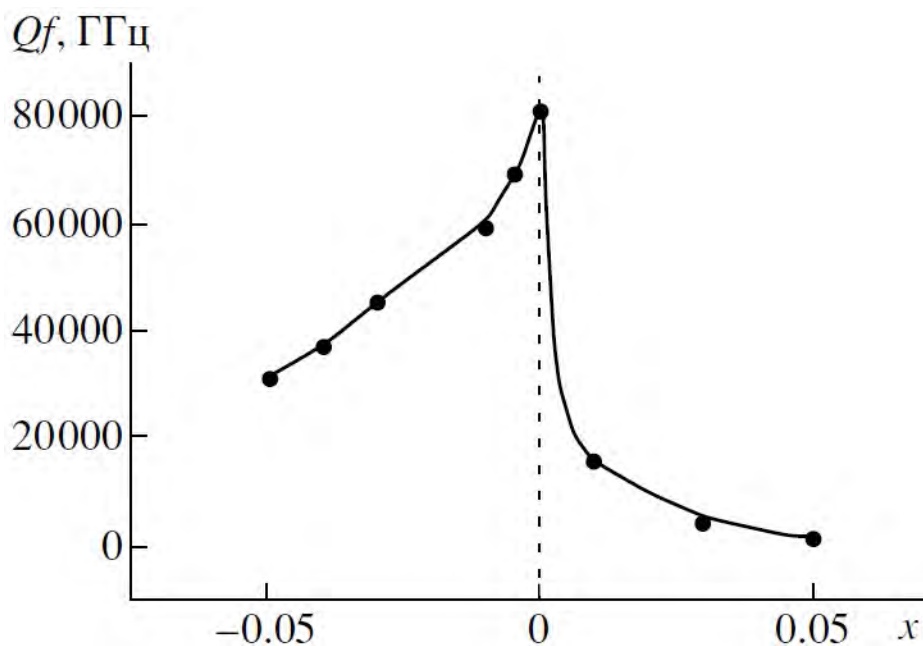


Рис. 8.13. Зависимости произведения $Q \cdot f$ в зависимости от x в образцах состава $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ на частоте около 10 ГГц.

РФА нестехиометрических образцов $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ прошедших термообработку в течение 4 ч. при 1150 °С, свидетельствует о присутствии только ZnNb_2O_6 (рис. 8.14), указывает на возможность существования области гомогенности $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ или $\text{ZnNb}_{2-y}\text{O}_{6-2.5y}$, где $y = 2x/(x - 1)$. Этот вывод частично подтверждают данные электронной микроскопии: при увеличении содержания цинка в интервале $0 \leq x \leq 0,005$ присутствие дополнительных кристаллических фаз не наблюдается x (рис. 8.15, а, б). При дальнейшем увеличении содержания цинка ($0,005 \leq x \leq 0,04$) в спеченных образцах обнаружены незначительные количества дополнительной фазы, обогащенной цинком. Химический состав данной фазы, используя метод EDS, определить не удалось.

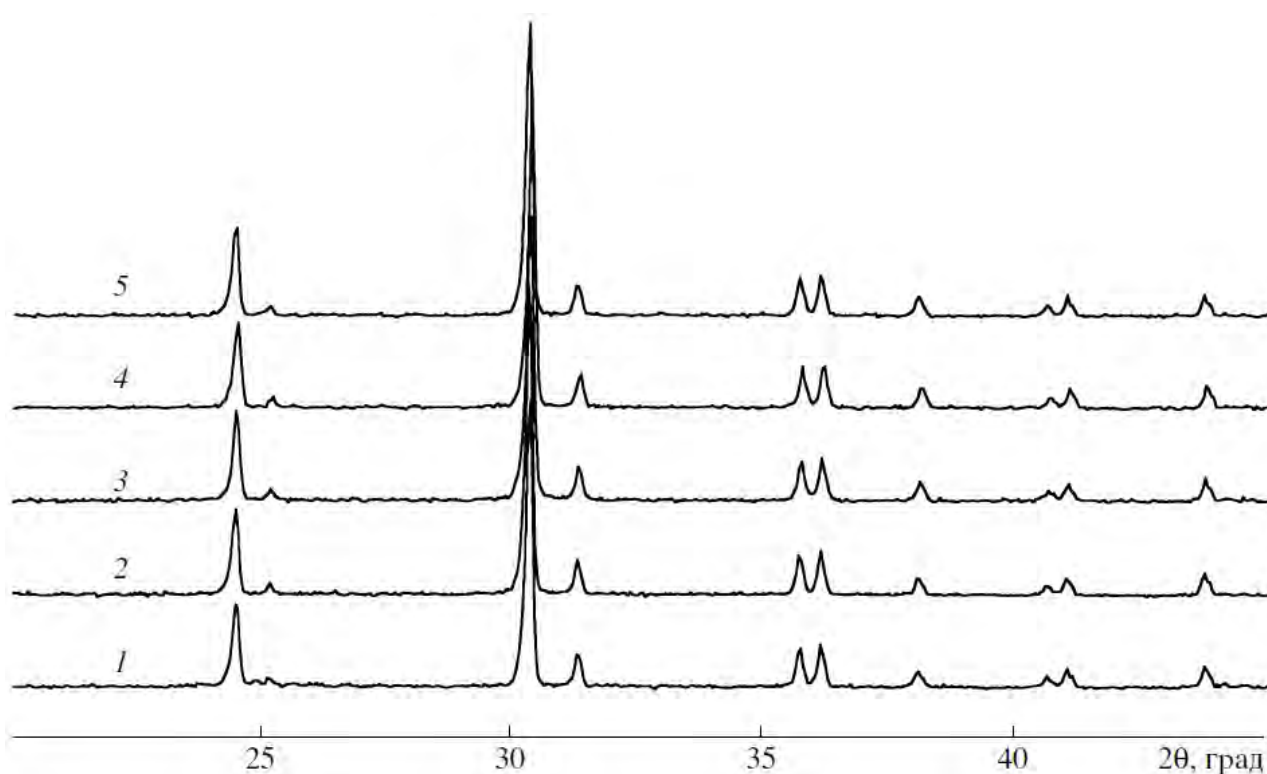


Рис. 8.14. Дифрактограммы образцов $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ с $x = 0$ (1), 0,005 (2), 0,01 (3), 0,03 (4) 0,04 (5) (термообработка при 1150 °С в течение 4 ч.).

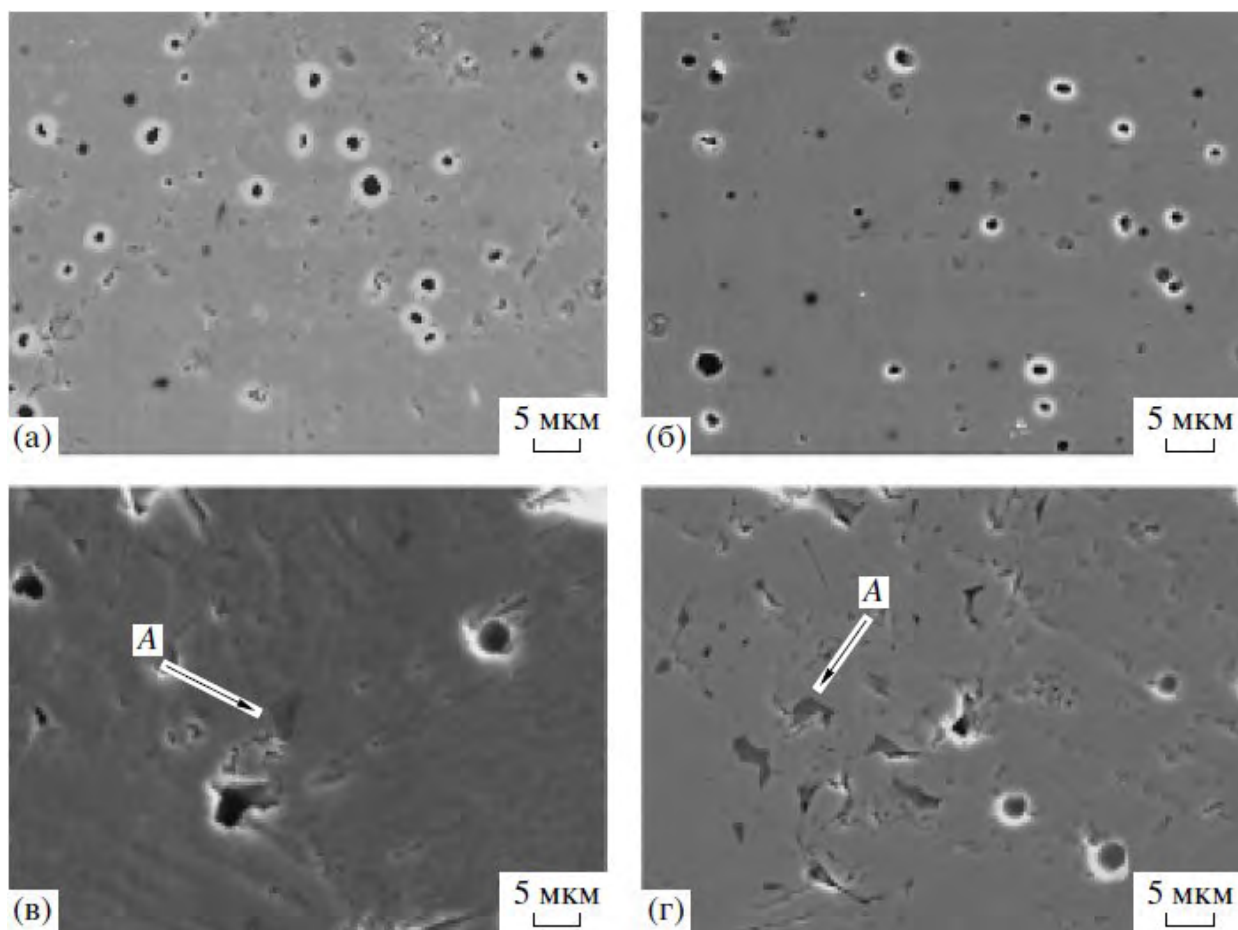


Рис. 8.15. Микрофотографии образцов $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$ с $x = 0$ (а), 0,005 (б), 0,01 (в), 0,04 (г) (А — фаза обогащенная Zn; спекание на воздухе в течение 4 ч.).

Эта примесная фаза становится заметной только в случае $x = 0,04$ (рис. 8.15, г). Анализ микроструктуры образцов $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$, спеченных при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывает на заметное уменьшений пористости керамики при увеличении содержания цинка (рис. 8.15, б). Наиболее плотные образцы были получены при $x = 0,01$ (рис. 8.15, в). Вероятно, высокая пористость керамики $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$ при малых значениях x связана с испарением цинка к отклонением состава от стехиометрии, в то время как снижение плотности при $0,01 \leq x \leq 0,04$ обусловлено образованием дополнительной фазы, обогащенной цинком.

СВЧ-диэлектрические свойства синтезированных образцов приведены в таблице 8.5.

Таблица 8.5. Фазовый состав и диэлектрические параметры на частоте 10 ГГц образцов состава $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$. Примечание. $TKf_{рез}$ — температурный коэффициент резонансной частоты.

x	ε	$TKf_{рез} \cdot 10^{-6}, ^\circ C^{-1}$	$Q \cdot f, ГГц$	ε	$TKf_{рез} \cdot 10^{-6}, ^\circ C^{-1}$	$Q \cdot f, ГГц$
	спекание на воздухе			спекание в атмосфере кислорода		
0	23,9	–74	60000	23,46	–68	108000
0,005	22,5	–75	102000	22,50	–71	101000
0,01	23,8	–73	120000	23,63	–71	98000
0,03	23,0	–71	92000	23,76	–71	110000
0,04	23,7	–72	87500	23,99	–72	92000

Анализ полученных данных указывает на то, что независимо от атмосферы спекания диэлектрическая проницаемость слабо зависит от содержания цинка и находится в пределах $\varepsilon = 22—23$. Величина температурного коэффициента резонансной частоты ($TKf_{рез}$), который связан с температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости как $TKf_{рез} = 1/2TK\varepsilon - \alpha_L$ (где α_L — коэффициент линейного расширения), не изменяется с увеличением содержания цинка в образцах.

В то же время в материалах, полученных спеканием на воздухе, величина электрической добротности Q проходит через максимум при $x = 0,01$ (рис. 8.16).

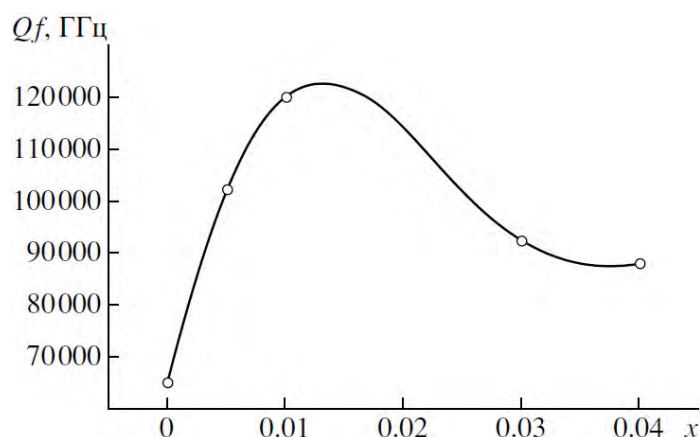


Рис. 8.16. Зависимость произведения $Q \cdot f$ от состава керамики $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$, спеченной на воздухе (частота — 10 ГГц).

Наблюдаемый рост Q при $0 \leq x \leq 0,01$ может быть связан с повышением плотности керамики, в то время как снижение этой величины при $x \geq 0,01$ — с влиянием дополнительной фазы, обогащенной цинком. В случае спекания в кислородной атмосфере величина добротности слабо зависит от содержания цинка при $0 \leq x \leq 0,03$ и незначительно снижается только при $x = 0,04$, когда спеченные материалы содержат заметное количество дополнительной фазы. Отличия в измеренных значениях добротности материалов, полученных спеканием в различных атмосферах, могут быть связаны с уменьшением степени испарения цинка при повышенном давлении кислорода. Наиболее заметное повышение добротности (до 80 %) после спекания в кислородной атмосфере (1 МПа) наблюдается в случае стехиометрического ZnNb_2O_6 . При увеличении содержания цинка влияние атмосферы спекания на величину добротности выражено значительно слабее. Эти данные указывают на то, что основной вклад в величину диэлектрических потерь в исследованных образцах вносят дефекты, связанные с дефицитом цинка в кристаллической структуре ZnNb_2O_6 . При этом избытком цинка в исследованной области концентраций электрофизические свойства не ухудшаются. Следует, однако, отметить тот факт, что при $x = 0,01$ добротность материалов, спеченных на воздухе, несколько выше по сравнению со спеканием в кислороде. Можно предположить, что частичное испарение цинка в случае его незначительного сверхстехиометрического содержания способствует процессу спекания керамики и, как следствие, приводит к улучшению микроструктуры материала и повышению его добротности.

В табл. 8.6 приведены свойства нестехиометрических ниобий-содержащих колумбитов, а на рис. 8.17 сравнительные зависимости добротности $Q \cdot f$ от величины отклонения от стехиометрии [40].

Таблица 8.6. СВЧ-диэлектрические свойства спеченных колумбитов. Примечание. Материалы, спеченные в атмосфере кислорода отмечены звездочкой.

x	Фазовый состав	ε	τ_f , ppm/°C	$Q \cdot f$, ГГц
Система $Mg_{1+x}Nb_2O_6$				
-0,03	$MgNb_2O_6$, Nb_2O_5	19,9	-56	600
-0,01	$MgNb_2O_6$, Nb_2O_5	19,8	-59	1400
0	$MgNb_2O_6$	19,4	-55	58000
0,005	$MgNb_2O_6$	19,9	-60	65000
0,01	$MgNb_2O_6$	19,9	-58	108000
0,01*	$MgNb_2O_6$	19,3	-60	101000
0,03	$MgNb_2O_6$, $Mg_4Nb_2O_9$	21,0	-60	121000
0,03*	$MgNb_2O_6$, $Mg_4Nb_2O_9$	20,5	-62	112000
Система $Co_{1+x}Nb_2O_6$				
-0,03	$CoNb_2O_6$, Nb_2O_5	20,2	-72	3500
0	$CoNb_2O_6$	20,5	-70	81000
0*	$CoNb_2O_6$, Со- обогащенная фаза	20,0	-64	64000
0,01	$CoNb_2O_6$	20,9	-65	59000
0,04	$CoNb_2O_6$, Со- обогащенная фаза	22,0	-67	37000
0,04*	$CoNb_2O_6$, Со- обогащенная фаза	21,2	-65	40000

x	Фазовый состав	ε	τ_f , ppm/°C	$Q \cdot f$, ГГц
Система $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_6$				
-0,01	ZnNb_2O_6 , Nb_2O_5	22,5	-65	8000
0	ZnNb_2O_6	23,0	-68	81000
0*	ZnNb_2O_6	22,2	-72	65000
0,01	ZnNb_2O_6 , Zn- обогащенная фаза	20,9	-74	120000
0,03	ZnNb_2O_6 , Zn- обогащенная фаза	20,9	-74	92000

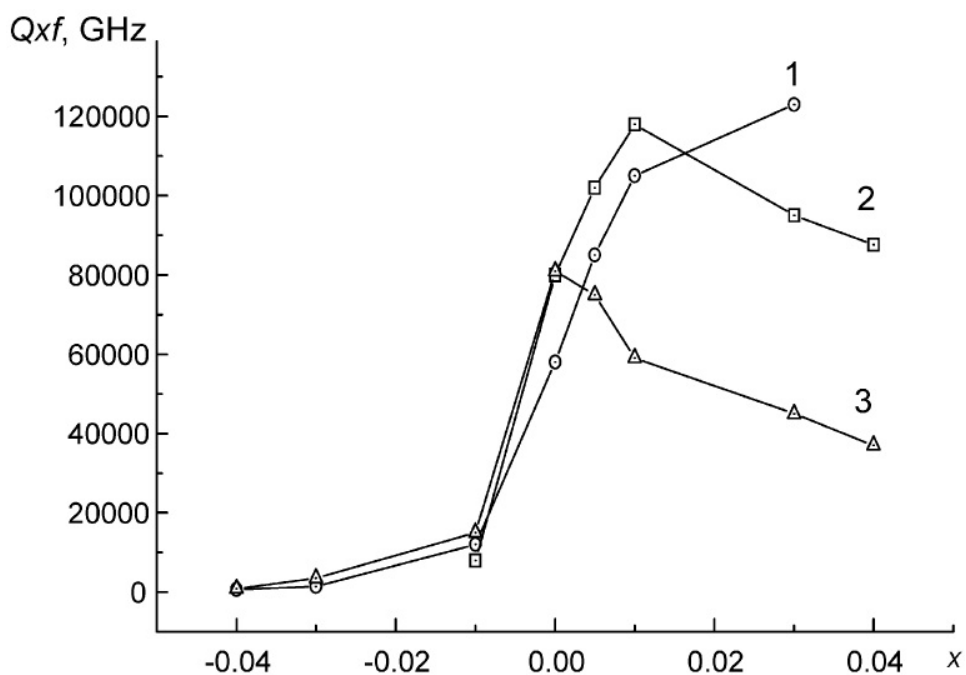


Рис. 8.17. Зависимость произведения $Q \cdot f$ от состава керамики колумбита $\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, где $\text{A} = \text{Mg}$ (1), Zn (2), Co (3), спеченной на воздухе в течение 8 ч. при 1400 °C (1 и 3) и 1300 °C (2).

Следует отметить, что нестехиометрические ниобий-содержащие колумбиты демонстрируют более высокие значения добротности (табл. 8.6) по сравнению со стехиометрическими колумбитами (табл. 8.2). Некоторые ниобий-

содержащие колумбиты имеют высокие значения добротности ($Q \cdot f \geq 100000$ ГГц), проницаемость $\varepsilon \sim 19\text{—}21$ и отрицательные значения $\tau_f \sim -60 \div -75$ ppm/°C. Благодаря высоким значениям добротности они могут быть использованы в СВЧ устройствах с внешней температурной стабилизацией, например, некоторые типы твердотельных генераторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamura H. Improved high-Q dielectric resonator with complex structure / H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – V. 67, N 4. – P. 59–61.
2. Kawashima S. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave-frequencies / S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1983. – V. 66, N 6. – P. 233–241.
3. Matsumoto K. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with ultra-low loss at microwave-frequencies / K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada [et al.] // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 1986. – V. 33, N 6. – P. 802.
4. Cunningham L. D. Columbium (niobium) and tantalum. / L. D. Cunningham. – Minerals Yearbook, U.S. Geol. Surv., Vol. 1. Metals and Minerals, 2002. – 14 p.
5. Repelin Y. Etude par spectroscopies d'absorption i.r. et de diffusion Raman des composés A^{II}B^V₂O₆ de structure de type “blocs 1 × 2” —I. Etude du niobate de baryum BaNb₂O₆ / Y. Repelin, E. Husson, H. Brusset // Spectrochim. Acta A. – 1979. – V. 35, N 8. – P. 937–948.
6. Pullar R. C. The synthesis, properties, and applications of columbite niobates (M₂₁Nb₂O₆): a critical review / R. C. Pullar // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92, N 3. – P. 563–577.
7. Sturdivant J. H. The crystal structure of columbite / J. H. Sturdivant // Zeitschrift Kristallogr. – 1930. – V. 75. – P. 88–105.

8. Ananta S. Synthesis, formation and characterisation of MgNb_2O_6 powder in a columbitelike phase / S. Ananta, R. Brydson, N. W. Thomas // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19, N 3. – P. 355–362.
9. Horowitz H. S. Low-temperature synthesis route to MgNb_2O_6 / H. S. Horowitz // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71, N 5. – P. 250–251.
10. Shanker V. Comparative study of dielectric properties of MgNb_2O_6 prepared by molten salt and ceramic method / V. Shanker, A. K. Ganguli // Bull. Mater. Sci. – 2003. – V. 26, N 7. – P. 741–744.
11. Srisombat L. Chemical synthesis of magnesium niobate powders / L. Srisombat, S. Ananta, S. Phanichphant // Mater. Lett. – 2004. – V. 58, N 6. – P. 853–858.
12. Norin P. Note on the phase composition of $\text{MgO-Nb}_2\text{O}_5$ / P. Norin, C. G. Arbin, B. Nalander // Acta Chim. Scand. – 1972. – V. 26. – P. 3389–3390.
13. Paqola S. Crystal structure refinement of MgNb_2O_6 columbite from neutron powder diffraction data and study of ternary system $\text{MgO-Nb}_2\text{O}_5\text{-NbO}$, with evidence of formation of new reduced pseudobrookite $\text{Mg}_{5-x}\text{Nb}_{4+x}\text{O}_{15-\delta}$ ($1.14 \leq x \leq 1.60$) phases / S. Paqola, R. E. Carbonio, J. A. Alonso [et al.] // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 134. – P. 76–84.
14. You Y. C. Stable phases in the $\text{MgO-Nb}_2\text{O}_5$ system at 1250°C / Y. C. You, H. L. Park, Y. G. Song [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. – 1994. – V. 13, N 20. – P. 1487–1489.
15. Saha D. Solid-state synthesis of precursor MgNb_2O_6 for the preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_9$ / D. Saha, A. Sen, H. S. Maiti // J. Mater. Sci. Lett. – 1994. – V. 13, N 10. – P. 723–724.
16. Белоус А. Г. Синтез и свойства $\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ со структурой колумбита / А. Г. Белоус, О. В. Овчар, Д. О. Мищук [и др.] // Неорг. Матер. – 2007. – Т. 43, № 4. – P. 477–482.
17. Белоус А. Г. Влияние нестехиометрии на структуру и диэлектрические СВЧ-свойства метаниобата кобальта / А. Г. Белоус, О. В. Овчар, А. В. Крамаренко [и др.] // Неорг. Матер. – 2006. – Т. 42, № 12. – P. 1498–1502.

18. Белоус А. Г. Синтез и диэлектрические СВЧ-свойства $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ / А. Г. Белоус, О. В. Овчар, А. В. Крамаренко [и др.] // Неорг. Матер. – 2007. – Т. 43, № 3. – Р. 326–329.
19. Pullar R. C. Characterization and microwave dielectric properties of $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics / R. C. Pullar, J. D. Breeze, N. McN. Alford // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88, N 9. – P. 2466–2471.
20. Garcia-Alvarado F. On the electrical properties of synthetic manganocolumbite $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-d}$ / F. Garcia-Alvarado, A. Orera, J. Canales-Vazquez [et al.] // Chem. Mater. – 2006. – V. 18, N 16. – P. 3827–3834.
21. Kong L. B. Crystallization of magnesium niobate from mechanochemically derived amorphous phase / L. B. Kong, J. Ma, H. Huang [et al.] // J. Alloys Compd. – 2002. – V. 340, N 1-2. – P. L1–L4.
22. Guo L. Synthesis of ZnNb_2O_6 powder with rod-like particle morphologies / L. Guo, J. Dai, J. Tian [et al.] // Ceram. Int. – 2008. – V. 34, N 7. – P. 1783–1785.
23. Mulla I. S. A Coprecipitation technique to prepare CoTa_2O_6 and CoNb_2O_6 / I. S. Mulla, N. Natarajan, A. B. Gaikwad [et al.] // Mater. Lett. – 2007. – V. 61, N 11-12. – P. 2127–2129.
24. Samuel V. A Coprecipitation technique to prepare NiNb_2O_6 / V. Samuel, A. B. Gaikwad, A. D. Jadhav [et al.] // Mater. Lett. – 2007. – V. 61, N 11-12. – P. 2354–2355.
25. Navale S. C. Synthesis of MgNb_2O_6 by coprecipitation / S. C. Navale, A. B. Gaikwad, V. Ravi // Mater. Res. Bull. – 2006. – V. 41, N 7. – P. 1353–1356.
26. Zhou Y. Photoluminescence of NiNb_2O_6 nanoparticles prepared by combustion method / Y. Zhou, M. Lu, Z. Qiu [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. – 2007. – V. 140, N 1-2. – P. 128–131.
27. Sun D. Topotaxial formation of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ and MgNb_2O_6 thin films on MgO (001) single crystals by vapor–solid reaction / D. Sun, S. Senz, D. Hesse // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – V. 86, N 6. – P. 1049–1051.

28. Maeda M. Dielectric characteristics of several complex oxide ceramics at microwave frequencies / M. Maeda, T. Yamamura, T. Ikeda // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.* – 1987. – V. 26-2. – P. 76–79.
29. Lee H.-J. Dielectric properties of MNb_2O_6 compounds (where M=Ca, Mn, Co, Ni or Zn) / H.-J. Lee, K.-S. Hong, S.-J. Kim [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32, N 7. – P. 847–855.
30. Lee H.-J. Dielectric properties of AB_2O_6 compounds at microwave frequencies (A=Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn and B=Nb,Ta) / H.-J. Lee, I.-T. Kim, K.-S. Hong // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2.* – 1997. – V. 36, N 10A. – P. L318–L320.
31. Zhang Y.-C. Effects of Mg^{2+} substitution on microstructure and microwave dielectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics / Y.-C. Zhang, J. Wang, Z.-X. Yue [et al.] // *Ceram. Int.* – 2004. – V. 30, N 1. – P. 87–91.
32. Zhang Y.-C. Microwave dielectric properties of $\text{Zn}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_6$ ceramics / Y.-C. Zhang, Z.-X. Yue, X. Qi [et al.] // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58, N 7-8. – P. 1392–1395.
33. Anjana P. S. Low loss, temperature stable dielectric ceramics in ZnNb_2O_6 – $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ system for LTCC applications / P. S. Anjana, I. N. Jawahar, M. T. Sebastian // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2009. – V. 20, N 7. – P. 587–596.
34. RiaziKhoei P. The influence of ZnNb_2O_6 on the microwave dielectric properties of ZrTi_2O_6 ceramics / P. RiaziKhoei, F. Azough, R. Freer // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89, N 1. – P. 216–223.
35. Nenasheva E. A. Low-sintering ceramic materials based on Bi_2O_3 – ZnO – Nb_2O_5 compounds / E. A. Nenasheva, N. F. Kartenko // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26, N 10-11. – P. 1929–1932.
36. Tzou W.-C. Microwave dielectric characteristics of $\text{Mg}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_6$ ceramics / W.-C. Tzou, Y.-C. Chen, C.-F. Yang [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – V. 41, N 7. – P. 1357–1363.
37. Liou Y.-C. CaNb_2O_6 ceramics prepared by a reaction-sintering process / Y.-C. Liou, M.-H. Weng, C.-Y. Shiue // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2006. – V. 133, N 1-3. – P. 14–19.

38. Kan A. Low-temperature sintering and microstructure of $\text{Mg}_4(\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x)\text{O}_9$ microwave dielectric ceramic by V substitution for Nb / A. Kan, H. Ogawa, A. Yokoi [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. – 2003. – V. 42, N 9B. – P. 6154–6157.
39. Dos Santos C. A. Iron oxidation and order–disorder in the $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ to $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}^{3+}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8$ transition / C. A. dos Santos, L. I. Zawislak, V. Antonietti [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – V. 11. – P. 7021–7033.
40. Belous A. The effect of non-stoichiometry on the microstructure and microwave dielectric properties of the columbites $\text{A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / A. Belous, O. Ovchar, B. Jancher [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V. 27, N 8-9. – P. 2933–2936.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ

Для современной техники необходимы новые дешевые высокودобротные СВЧ диэлектрики с диэлектрической проницаемостью около 10–20 с целью замены энерго- и ресурсоемких материалов на основе однофазных систем, например, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.

Перспективными для этих целей являются композиционные диэлектрические материалы на основе некоторых систем, например, оксидов $\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. В этой системе возможно образование пяти индивидуальных соединений: метатитанат магния (MgTiO_3), ортотитанат магния (Mg_2TiO_4), дититанат магния (MgTi_2O_5), ортосиликат магния (Mg_2SiO_4), метасиликат магния (MgSiO_3) (рис. 9.1).

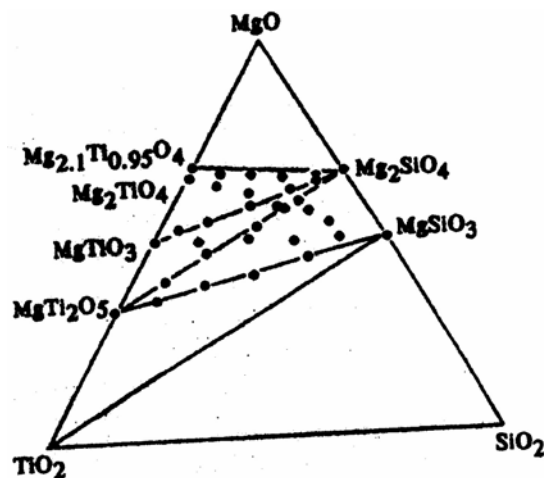


Рис. 9.1. Триангуляция системы $\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ на основании экспериментальных данных; изотермическое сечение (800°C) [1].

Следует отметить, что диэлектрические материалы на основе MgTi_2O_5 и MgSiO_3 имеют относительно невысокую электрическую добротность поэтому их не используют в СВЧ технике. Керамические материалы на основе MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 , Mg_2SiO_4 требуют высоких температур спекания (выше 1500°C), кроме

того, они характеризуются относительно высокой электрической добротностью и положительными значениями ТКЭ (порядка 10^{-5} K^{-1}) [2—5], что затрудняет использование их индивидуально для создания СВЧ компонентов из-за неудовлетворительной температурной стабильности диэлектрической проницаемости. Одним из путей решения вышеуказанных проблем является получение композиционных материалов, содержащих фазы с различной кристаллической структурой которые характеризуются различным характером температурных зависимостей электрофизических свойств. Такие композиты должны состоять из высокодобротной "матрицы", характеризующейся, например, положительным температурным коэффициентом ТКЭ, а также высокодобротного "наполнителя", характеризующегося, например, отрицательным значением ТКЭ. Введение "наполнителя" должно обеспечивать, с одной стороны, объемную температурную компенсацию диэлектрической проницаемости и, с другой стороны, снижение температуры получения материала [6]. Кроме того, при этом должно отсутствовать химическое взаимодействие между фазами "матрицы" и "наполнителя".

На рис. 9.2 приведена диаграмма состояния системы MgO-TiO_2 по данным [7]. В системе образуются три соединения: инвертированный шпинелид Mg_2TiO_4 со структурой обратной шпинели [8], гейкилит MgTiO_3 со структурой типа ильменита [9] и карроит MgTi_2O_5 со структурой типа псевдобрукита [9]. Исследования термодинамических и кинетических характеристик реакций, протекающих при синтезе титанатов магния в твердой фазе, показали, что первичный продукт MgTiO_3 образуется приблизительно при $1150\text{—}1200^\circ\text{C}$. Скорость образования MgTi_2O_5 больше, чем Mg_2TiO_4 [10, 11]. Последнее соединение с заметной скоростью образуется лишь выше 1520°C .

В бинарной системе MgO-TiO_2 известны два соединения, перспективных для получения высокодобротных СВЧ диэлектриков: MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 . Следует отметить, что присутствие в материалах даже небольших количеств дититаната магния MgTi_2O_5 со структурным типом псевдобрукита приводит к значительному снижению электрической добротности.

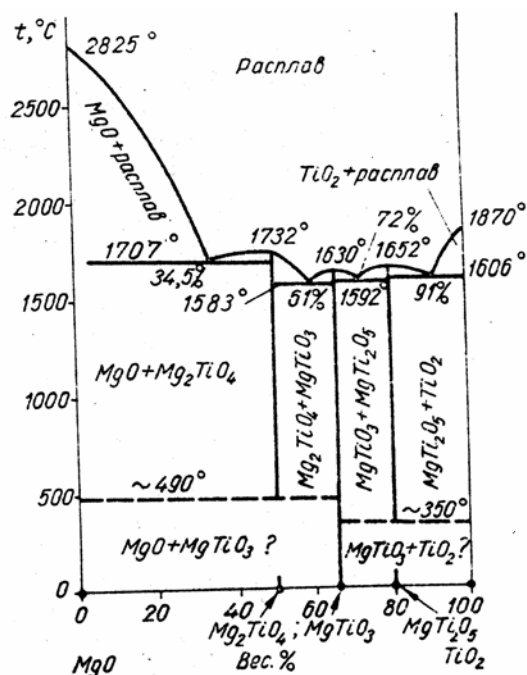


Рис. 9.2. Диаграмма состояния системы MgO–TiO₂ [7].

9.1. Композиционные материалы на основе MgTiO₃

Гейкилит MgTiO₃ имеет структуру типа ильменита (рис. 9.3) [9], в которой слой октаэдров [TiO₆] изолирован катионными вакансиями в плоскости ab и разделен слоем октаэдров [MO₆] [12]. Предполагается, что высокая электрическая добротность, характерная для структурного типа ильменита, связана с особенностями построения цепочек кислородных октаэдров, соединенных в этой структуре общими ребрами.

Поликристаллические материалы на основе MgTiO₃ характеризуются диэлектрической проницаемостью равной 16, положительным коэффициентом диэлектрической проницаемости ($\text{TK}\epsilon = 50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и высокой добротностью, которая составляет $Q = 20000$ на 10 ГГц [13]. Для температурной компенсации положительной величины $\text{TK}\epsilon$, характерной для MgTiO₃, можно использовать эффект объемной термокомпенсации диэлектрической проницаемости за счет

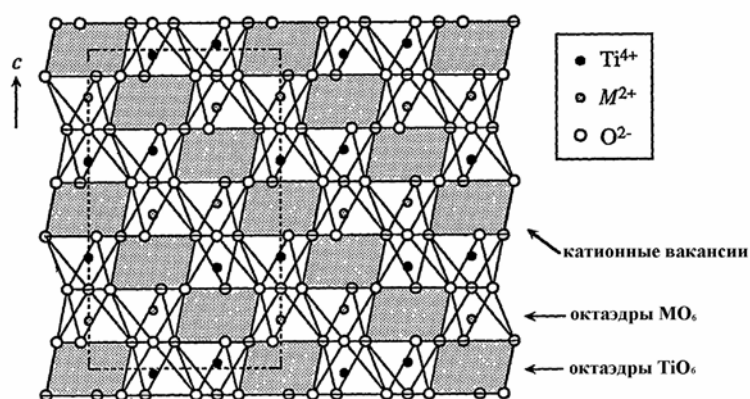


Рис. 9.3. Схема кристаллической структуры типа ильменита; элементарная ячейка выделена пунктиром [9].

введения добавок титанатов кальция или стронция ($\text{Sr}(\text{Ca})\text{TiO}_3$), характеризующихся высокими отрицательными значениями ТК ϵ . Следует отметить, что композиционные материалы на основе $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ характеризуются более низкими по сравнению с “чистым” MgTiO_3 величинами добротности ($Q = 5000\text{—}7000$ на 10 ГГц), что связано, с одной стороны, с влиянием относительно низкодобротной фазы $\text{Sr}(\text{Ca})\text{TiO}_3$, а с другой — с присутствием нежелательной дополнительной фазы MgTi_2O_5 [13—15].

Добавление небольшого количества оксида хрома (~ 5 мол. %) увеличивает размер зерен, плотность, величины диэлектрической проницаемости и добротности керамики [12]. Показано, что добавление оксида лантана к MgTiO_3 ограничивает рост зерен и способствует образованию дополнительной фазы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, что приводит к снижению добротности [12].

Легирование MgTiO_3 небольшими количествами оксида ниобия [14] способствует незначительному росту электрической добротности материала ($Q \sim 21000$) на частоте 8 ГГц, при этом $\epsilon = 17,7$. Уменьшение диэлектрических потерь в данном случае вызвано присутствием дефектов (кислородных вакансий) в ильмените MgTiO_3 .

В работе [12] были изучены СВЧ диэлектрические свойства материалов $(\text{Mg}_{0.95}\text{M}^{2+}_{0.05})\text{TiO}_3$, (где $\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$), при частоте 10 ГГц. Диэлектрическая проницаемость таких соединений в ряду легирующих

компонентов Co–Mg–Mn–Ni увеличивается. Величина Q для $(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{TiO}_3$ и MgTiO_3 практически одинакова и оказывается большей, чем для $(\text{Mg}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{TiO}_3$ и $(\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{TiO}_3$. Наиболее термостабильным из этих соединений является $(\text{Mg}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{TiO}_3$. При частичной замене магния в MgTiO_3 на кобальт в системе $(1-x)\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ получены материалы с $\varepsilon \approx 20,3$, $Q \cdot f \approx 107000$ при 7 ГГц и $\text{TK}\varepsilon \approx -22,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15]. Для $\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3$ [12] установлены следующие диэлектрические характеристики: $\varepsilon \approx 23$, $Q \cdot f \approx 23000$ на 10 ГГц и $\text{TK}\varepsilon \approx 54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Авторы [13] исследовали композиционные материалы образующиеся в системе $0.03[(1-x)\text{MgTiO}_3 \cdot x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$.

Поликристаллические образцы системы $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$ были спечены при 1350—1400 °С и имели кажущуюся плотность не ниже 90 % от теоретической. Для материалов ($x = 0,01$; 0,05) был проведен анализ микрофотографий, полученных на отраженных электронах со шлифов керамики, а также микроанализ рентгеновских спектров отражения EDS на содержание основных элементов с целью изучения фазовых преобразований при синтезе образцов данной системы. В материалах данной системы образуются многофазные композиционные материалы, которые содержат матричную фазу твердого раствора со структурой ильменита $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$, перовскит CaTiO_3 , а также размытые включения дополнительной фазы состава MgTi_2O_5 (рис. 9.4, а).

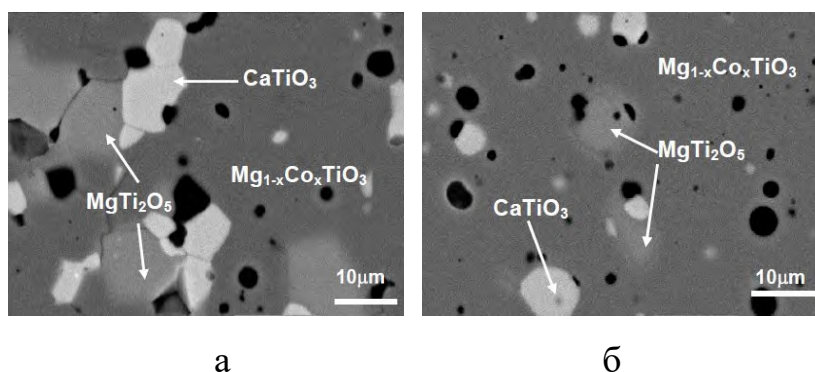


Рис. 9.4. Микрофотография снятая со шлифа керамики состава $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$, а — $x = 0,01$; б — $x = 0,05$. Увеличение — 1500.

Увеличение концентрации кобальта в системе приводит к незначительному уменьшению содержания фазы MgTi_2O_5 (рис. 9.4, б). В то же время в изученных материалах системы частичное замещение магния кобальтом не приводит к полному исчезновению примеси MgTi_2O_5 (табл. 9.1).

Таблица 9.1. Диэлектрические свойства композиционных материалов на основе $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3]-0.07\text{CaTiO}_3$.

№	Состав	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	$Q \cdot f$, ГГц ($f = 10$ ГГц)	ε	$\text{TK}\varepsilon$, 10^6 K^{-1}
1	$x = 0,02$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$, CaTiO_3 , MgTi_2O_5	72000	21.5	+5
2	$x = 0,05$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$, CaTiO_3 , MgTi_2O_5	78000	21	+2

Следует отметить, что данные о величине электрической добротности в метатитанате магния противоречивы. Так, значения $Q \cdot f$, полученные различными авторами [4, 12], существенно отличались и находились в пределах от 30000 ГГц до 100000 ГГц, что может быть связано со значительным влиянием химического состава и условий синтеза на величину добротности в СВЧ диапазоне.

9.2. Композиционные материалы на основе Mg_2TiO_4

Mg_2TiO_4 имеет структуру обратной шпинели (рис. 9.5), что можно представить в виде $\text{Mg}^{2+}[\text{Mg}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}]_4$, где половина ионов магния находится в тетраэдрических позициях решетки, а другая половина и титан — в октаэдрических. Для ортотитаната магния установлено существование двух полиморфных модификаций: кубическая (шпинельная) и тетрагональная. Последняя образуется в результате отжига кубической формы Mg_2TiO_4 ниже температуры $480 ^\circ\text{C}$. Параметры кубического ортотитаната магния — $a = 8.440 \text{ \AA}$, тетрагонального — $a = 8,455 \text{ \AA}$, $c = 8,412 \text{ \AA}$, пространственная

группа $P4_122$ [16]. Образование Mg_2TiO_4 при использовании метода твердофазных реакций начинается при температуре $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Однако наряду с этой фазой обнаружено присутствие метатитаната магния ($MgTiO_3$). Получить однофазный ортотитанат магния удастся только в случае резкой закалки при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. При медленном охлаждении образцов появляется дополнительная фаза $MgTiO_3$.

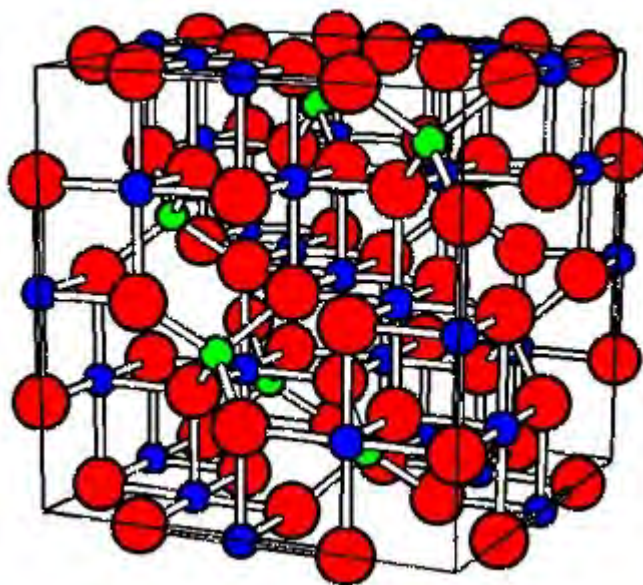


Рис. 9.5. Схема кристаллической структуры обратной (инверсионной) шпинели [16].

Это свидетельствует о нестабильности Mg_2TiO_4 при низких температурах. Результаты кристаллооптического исследования ортотитаната магния, полученного закалкой от $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, показали существование в объеме кристаллов Mg_2TiO_4 кластеров с анизотропной кристаллической структурой. По мнению авторов [1], этот факт можно объяснить образованием структурно-когерентных фаз срастания по аналогии с природными: титаномagnetит–ильменит и другими субмикрополитипными структурами. Отжиг синтезированных образцов при температурах ниже $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к выделению в объеме каждого зерна Mg_2TiO_4 двупреломляющей фазы в виде образований неправильной формы (согласно РФА — $MgTiO_3$), при этом основная часть зерна (матрица) становится изотропной. Повторный отжиг образцов Mg_2TiO_4 при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

привел к распаду ортотитаната магния. По результатам исследований [1] процесс разложения ортотитаната магния проходит по схеме:
 $(1 + 3\delta)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4 \cdot 4\delta\text{MgTiO}_3 \rightarrow \text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4 (\text{тв. р.}) + 4\delta\text{MgTiO}_3$,
 где $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4 \cdot 4\delta\text{MgTiO}_3$ — структурно-когерентная фаза срастания, $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$ — фаза переменного состава со структурой шпинели, обогащенная магнием. Исследование образцов твердого раствора $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$, отожженных при температурах ниже 1500 °С, показало, что величина δ является функцией температуры. Область существования твердого раствора с понижением температуры сужается (рис. 9.6). Предельное содержание оксида магния в этой фазе составляет 70 мол. %, что соответствует составу твердого раствора $\text{Mg}_{2.1}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_4$, который устойчив в интервале температур 900—1700 °С.

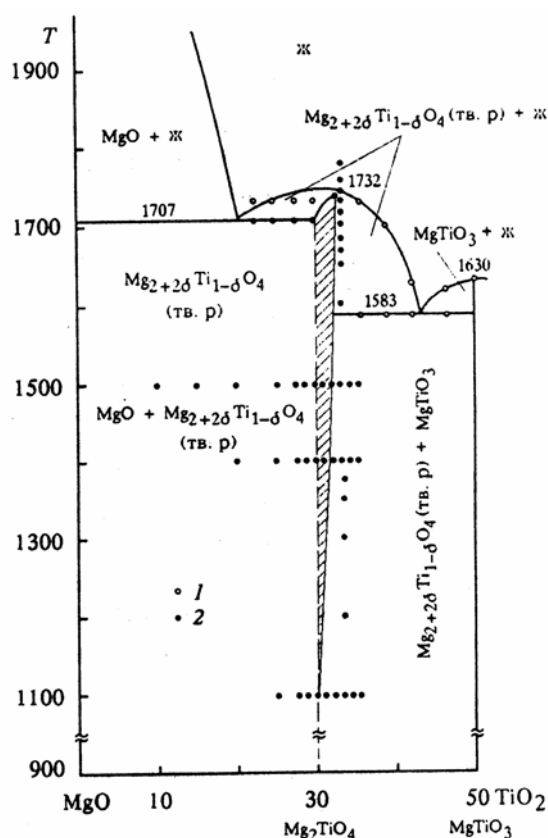


Рис. 9.6. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{MgO}-\text{TiO}_2$. T — температура (°С). 1 — работа [7], 2 — [1]. Заштрихованная область — $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$ ($0 < \delta \leq 0,05$), твердый раствор со структурой шпинели.

Твердый раствор $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$ может рассматриваться как нестехиометрическая фаза на основе гипотетического соединения Mg_2TiO_4 с узкой областью гомогенности. Границы твердого раствора $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$ на рис. 9.6 проведены пунктирными линиями, причем правая асимптотически приближается к прямой, отражающей стехиометрический состав Mg_2TiO_4 . Поликристаллические материалы на основе Mg_2TiO_4 характеризуются диэлектрической проницаемостью равной 14 и положительным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости $\text{TK}\epsilon = 40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17].

Материалы на основе Mg_2TiO_4 , возможно, могут характеризоваться и более высокими значениями $Q \cdot f$, чем материалы на основе MgTiO_3 , поскольку в них часто отсутствует дополнительная низкодобротная фаза MgTi_2O_5 . С этой целью авторы [13, 18] исследовали возможности получения композиционных СВЧ диэлектриков на основе $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$.

Поликристаллические материалы системы $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$ были спечены при 1350—1450 °С и имели кажущуюся плотность не ниже 95 % от теоретической. Анализ рентгеновских дифрактограмм указывает на то, что при частичном замещении Mg^{2+} на Co^{2+} в Mg_2TiO_4 в пределах $0 \leq x \leq 0,05$ образуются твердые растворы типа $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$. Твердые растворы $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ имеют структуру кубической шпинели с параметром элементарной ячейки a , который при увеличении концентрации кобальта незначительно уменьшается от $a = 8,44$ для $x = 0$ до $a = 8,42$ для $x = 0,025$ (рис. 9.7, дифрактограммы 1–3). При этом на дифрактограммах спеченных образцов кроме рефлексов шпинелидной кубической фазы присутствовали рефлексы, характерные для перовскита CaTiO_3 , независимо от содержания кобальта (рис. 9.7). Дальнейшее увеличение степени замещения в системе $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ приводило к образованию дополнительной фазы MgTiO_3 (рис. 9.7, дифрактограмма 4). Согласно данным РФА при $x \geq 0,04$ увеличение содержания кобальта в системе приводило к росту интенсивности рефлексов, соответствующих MgTiO_3 , в то время как интенсивность рефлексов, относящихся к фазам $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ и CaTiO_3 , не изменялась (рис. 9.7).

При добавлении в шихту состава $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$ дополнительно 5 мас. % предварительно синтезированного ZnB_2O_4 ($\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$) температура спекания материалов снижалась на $150-200^\circ\text{C}$, в этом случае плотная керамика была получена при $1200-1250^\circ\text{C}$. Согласно данным РФА, введение добавки $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ практически не оказывает влияния на фазовый состав материалов. При концентрации кобальта, соответствующей $0 \leq x \leq 0,04$, на дифрактограммах присутствуют рефлексы, характерные для двух кристаллических фаз: шпинелидной кубической фазы на основе Mg_2TiO_4 и перовскита CaTiO_3 (рис. 9.8, дифрактограмма 1). Увеличение степени замещения магния кобальтом в системе при $x \geq 0,04$ приводило к образованию дополнительной фазы MgTiO_3 (рис. 9.8, дифрактограмма 2). На дифрактограммах спеченных образцов $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$, содержащих добавку $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$, наблюдается незначительное смещение рефлексов шпинелидной фазы в сторону более высоких углов, что указывает на уменьшение объема элементарной ячейки.

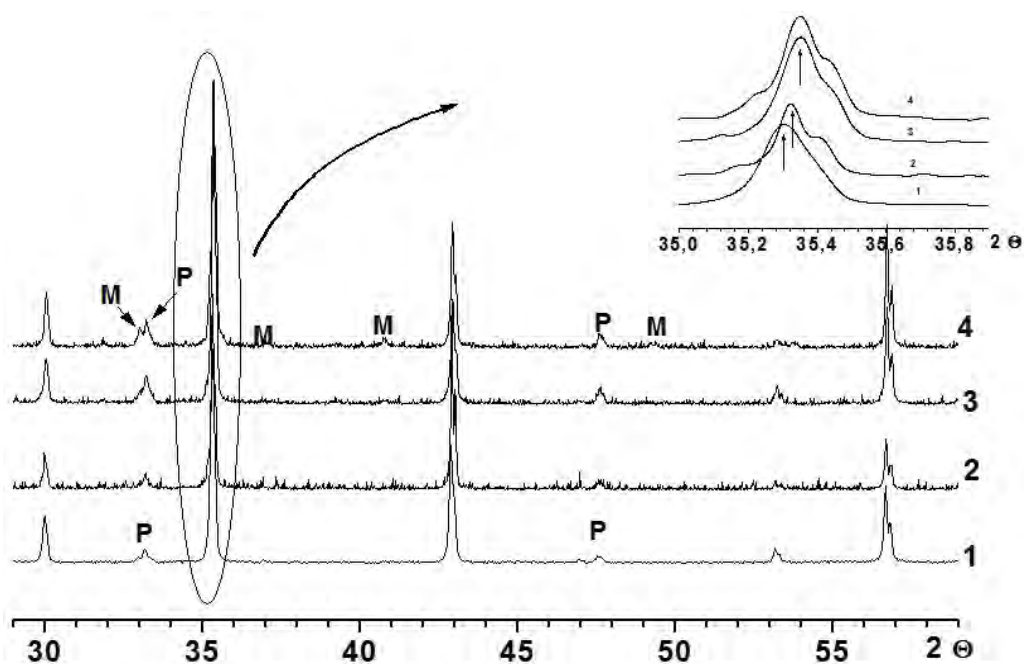


Рис. 9.7. Дифрактограммы поликристаллических образцов состава $0.98\text{Mg}_2\text{TiO}_4-0.02\text{CaCO}_3$ (1) и $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$ (2—4) для $x = 0,01$ (2), $x = 0,02$ (3), $x = 0,05$ (4), спеченных при температурах $1350-1400^\circ\text{C}$ (2—4) и 1450°C (1); На выноске выделена область рефлексов максимальной интенсивности. М — MgTiO_3 , Р — CaTiO_3 .

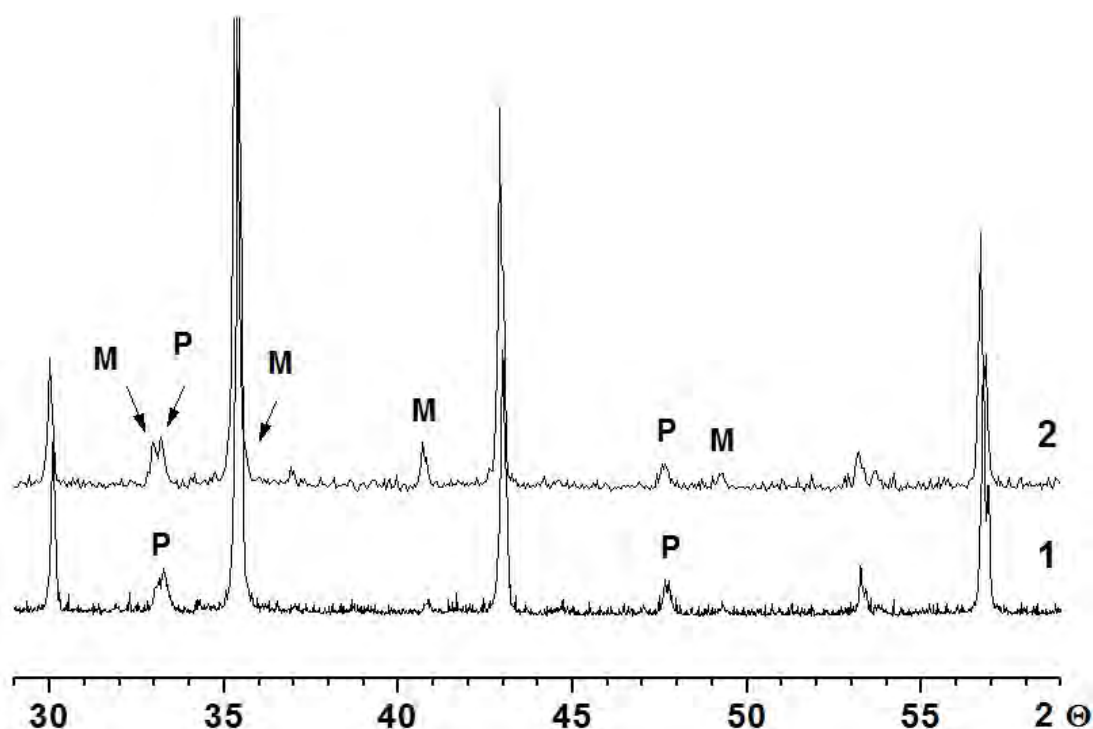
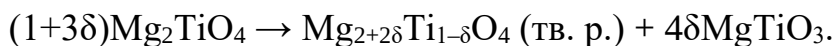


Рис. 9.8. Диффрактограммы снятые на поликристаллических образцах составов $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$ при $x = 0,01$ (1), и $x = 0,05$ (2), дополнительно содержащих 5 вес. % предварительно синтезированного ZnB_2O_4 ($\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$). М — MgTiO_3 , Р — CaTiO_3 .

Анализ фазового состава спеченных поликристаллических материалов системы $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$ с помощью сканирующего микроскопа подтверждает образование твердых растворов типа $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ при $0 \leq x \leq 0,05$. На микрофотографиях, полученных на отраженных электронах со шлифов керамики, химический состав которой соответствовал 1 мол. % и 2 мол. % Co_2TiO_4 ($x = 0,01$ и $0,02$, соответственно), наблюдали присутствие только двух кристаллических фаз: матричной фазы и более светлых микровключений дополнительной фазы (рис. 9.9, а). Согласно результатам микроанализа рентгеновских эмиссионных спектров EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) на содержание основных элементов состав матричной кристаллической фазы соответствовал твердому раствору $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$. При увеличении содержания кобальта в системе ($x > 0,04$) наблюдается образование дополнительной фазы MgTiO_3 , содержание которой увеличивается с ростом степени замещения (рис. 9.9, б). Появление MgTiO_3 может быть связано с образованием фаз переменного состава типа $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$ [1]. По мнению

авторов [1], этот процесс связан с термическим разложением Mg_2TiO_4 и может быть описан следующим уравнением:



Следует отметить, что оценка точных значений содержания оксида магния в исследуемых кристаллических фазах методом EDS была затруднена вследствие недостаточной чувствительности детектора EDS по отношению к атомам магния, характеризующимся низким атомным весом. Во всех случаях расчетные значения концентрации оксида магния были немного ниже значений, рассчитанных из стехиометрических соотношений. Поэтому с целью определения уровня инструментальной ошибки, имеющей место при определении содержания магния, был проведен рентгеноспектральный анализ элементного состава магнийсодержащих кристаллических фаз в поликристаллических материалах на основе MgTiO_3 и Mg_2SiO_4 . Результаты сравнения содержания оксида магния в различных кристаллических фазах показали, что во всех случаях наблюдается одинаковая погрешность при определении содержания магния методом EDS, составляющая 4 ат. %. Учет инструментальной ошибки позволил провести точный расчет химического состава твердых растворов $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$. Согласно проведенным расчетам предельное относительное содержание оксида кобальта в матричной фазе составляло примерно 1,4 ат. %, что соответствует твердому раствору $\text{Mg}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{TiO}_4$. Согласно микроанализу рентгеновских спектров отражения EDS светлых микровключений указывает на то, что независимо от содержания кобальта в исследуемой системе их состав соответствовал CaTiO_3 . Отсутствие кобальта в светлых микровключениях дополнительной фазы указывает на то, что весь кобальт, содержащийся в исходном Co_2TiO_4 , расходуется при образовании твердых растворов $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$. Микровключения фазы CaTiO_3 были равномерно распределены в матричной фазе (рис. 9.9). При низкой концентрации кобальта в исследуемой керамике ($x = 0,01$ и $0,02$) микровключения CaTiO_3 имели прямоугольную, либо овальную форму, размер от 1 до 3 мкм и характеризовались слегка оплавленными границами раздела с

матричной фазой (рис. 9.9). При увеличении содержания кобальта в системе наблюдалось увеличение размера микровключений CaTiO_3 , а также образование их агломератов (рис. 9.9, б). При содержании кобальта $x \geq 0,04$, кроме матричной фазы $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ и фазы CaTiO_3 на микрофотографиях поликристаллических образцов наблюдали присутствие дополнительной фазы, имеющей более светлую окраску по сравнению с матричной (рис. 9.9, б). Эти включения представляли собой области неправильной формы размером от 3 до 10 мкм. Согласно результатам EDS спектрального микроанализа химический состав этой дополнительной фазы, образующейся при $x \geq 0,04$, соответствовал MgTiO_3 . Дальнейший рост концентрации кобальта приводил к увеличению количества включений фазы MgTiO_3 .

При введении в состав керамики $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$ 5 масс. % добавки $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в случае низких концентраций кобальта ($x = 0,01; 0,02$) на микрофотографиях спеченных образцов наблюдали присутствие двух основных кристаллических фаз: матричной фазы и более светлых включений дополнительной фазы (рис. 9.10). В отличие от соответствующих составов, в которые добавку $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ не вводили, размер микровключений дополнительной фазы изменялся в широких пределах — от 2 до 20 мкм.

При увеличении концентрации кобальта в исходном составе соответственно увеличивалось его содержание в основной фазе, достигая максимальных значений при $x = 0,02$ (2 мол. % Co_2TiO_4). Независимо от концентрации кобальта, в основной фазе было растворено порядка 1—1,2 ат. % ZnO , что составляет примерно 3 масс. % от исходного состава. Полученные результаты указывают на образование твердых растворов типа $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y)_2\text{TiO}_4$, в которых ионы магния замещаются одновременно на ионы кобальта и цинка.

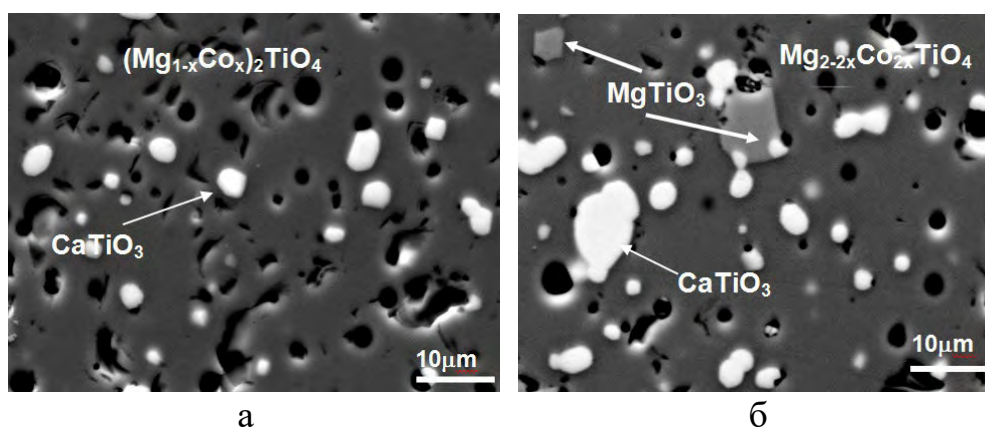


Рис. 9.9. Микрофотографии, снятые со шлифов керамики составов: $0.93[0.98\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - 0.02\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ (а), $0.93[0.95\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - 0.05\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ (б). Увеличение — 2500.

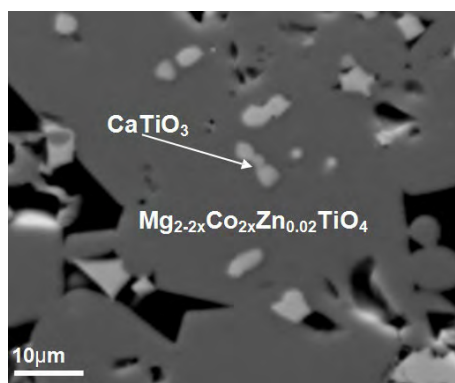


Рис. 9.10. Микрофотография, снятая со шлифа керамики состава $0.93[0.95\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - 0.05\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ дополнительно содержащей 5 вес. % предварительно синтезированного ZnB_2O_4 ($\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$). Увеличение — 2500.

Результаты измерений диэлектрических характеристик ϵ , $\text{TK}\epsilon$, $Q \cdot f$ (f — резонансная частота) поликристаллических образцов на основе шпинели Mg_2TiO_4 , проведенных в диапазоне 9—11 ГГц, указывают на значительную зависимость свойств синтезированных материалов от соотношения содержащихся в них кристаллических фаз (табл. 9.2). Как видно из табл. 9.2, образование дополнительной фазы MgTiO_3 в композиционных материалах состава $0.93\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - 0.07\text{CaTiO}_3$, спеченных в интервале температур 1350—1450 °С, приводило к значительному ухудшению добротности по сравнению с материалами состава $0.98\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - 0.02\text{CaCO}_3$. Такое ухудшение свойств,

вероятно, связано со снижением кажущейся плотности материалов за счет присутствия кристаллических фаз с различной температурой плавления — Mg_2TiO_4 и MgTiO_3 . В то же время материалы на основе $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--CaCO}_3$, представляющие собой композиты, содержащие только Mg_2TiO_4 и CaTiO_3 , характеризуются высокими значениями добротности ($Q \cdot f = 45000$). Частичное изовалентное замещение Mg^{2+} на Co^{2+} приводит к значительному, более чем в два раза, увеличению добротности синтезированных материалов (табл. 9.2). В то же время, согласно результатам измерений, диэлектрическая проницаемость и температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $\text{ТК}\epsilon$ при этом практически не изменяются.

Таблица 9.2. Диэлектрические характеристики поликристаллических материалов на основе Mg_2TiO_4 .

№	Состав	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	$Q \cdot f$, ГГц ($f = 10$ ГГц)	ϵ	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
$(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--}x\text{CaCO}_3$						
1	$x = 0,02$	1450	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$	45000	16	–21
2	$x = 0,07$	1430	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$	40000	18	–2
$(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--}x\text{CaTiO}_3$						
3	$x = 0,07$	1400	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{MgTiO}_3,$ CaTiO_3	35000	18	–7
4	$x = 0,07$	1450	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{MgTiO}_3,$ CaTiO_3	20000	19	–15
$0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3\text{--}x\text{CoTiO}_3]\text{--}0.07\text{CaTiO}_3$						
5	$x = 0,02$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3,$ $\text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	72000	21,5	+5
6	$x = 0,05$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3,$ $\text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	78000	21	+2
$0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--}x\text{Co}_2\text{TiO}_4]\text{--}0.07\text{CaTiO}_3$						
7	$x = 0,01$	1370	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4,$ CaTiO_3	95000	19,2	+2

№	Состав	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	$Q \cdot f, \text{ГГц}$ ($f = 10 \text{ ГГц}$)	ε	$\text{ТК}\varepsilon \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
8	$x = 0,02$	1370	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$, CaTiO_3	100000	18,6	–1
9	$x = 0,05$	1350	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$, $\text{CaTiO}_3, \text{MgTiO}_3$	75000	18,2	–5

9.3. Композиционные СВЧ диэлектрики на основе MgSiO_4

В бинарной системе MgO-SiO_2 (диаграмма состояния системы MgO-SiO_2 по данным [19] представлена на рис. 9.11) из двух возможных соединений — ортосиликата магния Mg_2SiO_4 со структурой форстерита (рис. 9.12) и метасиликата магния MgSiO_3 со структурой ильменита (оба соединения встречаются в природе) — только ортосиликат магния является перспективным для получения высокочастотных, термостабильных СВЧ диэлектриков [20].

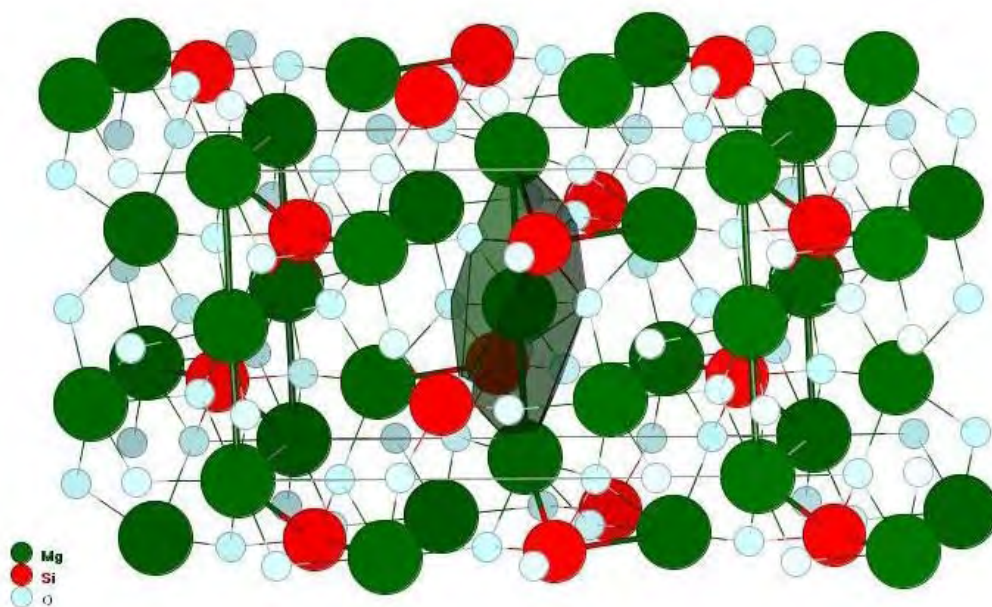


Рис. 9.11. Схема кристаллической структуры типа форстерита [19].

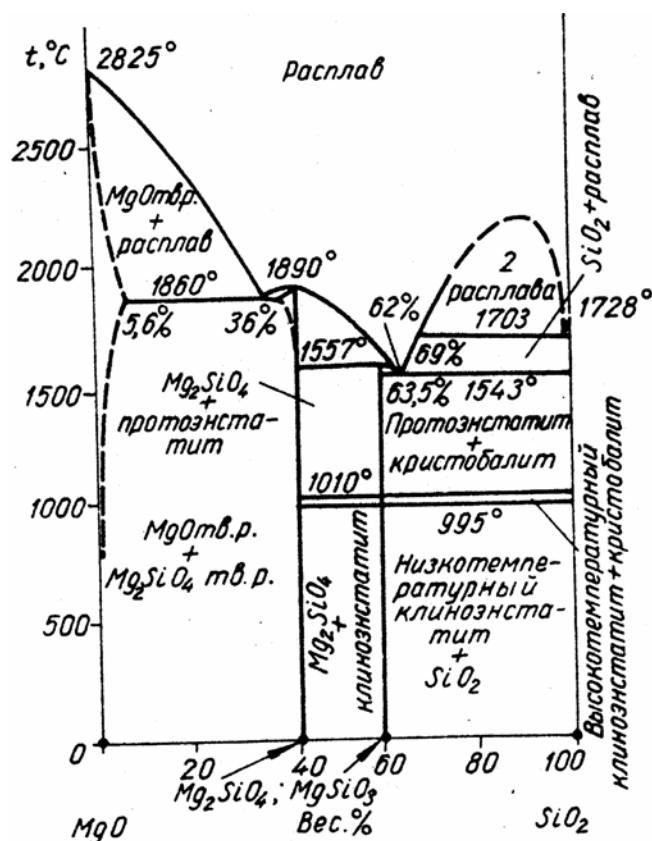


Рис. 9.12. Диаграмма состояния системы MgO-SiO_2 [19].

Впервые синтез Mg_2SiO_4 осуществлен авторами [21]. Исследования образования силикатов в твердой фазе показали, что по термодинамическим и, особенно, кинетическим причинам [22] первичным продуктом реакции в твердой фазе смесей MgO-SiO_2 является форстерит. Начало его образования происходит при температуре около 1200°C . Метасиликат магния образуется в твердой фазе путем взаимодействия форстерита с оксидом кремния выше 1600°C . Согласно литературным данным [23], для MgSiO_3 установлены четыре модификации: две из них — энстатит и протоэнстатит (являющиеся стабильными формами) относятся к ромбической сингонии, а две другие — высокотемпературный и низкотемпературный клиноэнстатит (метастабильные) — к моноклинной.

Для выбора оптимальных температур синтеза Mg_2SiO_4 исследовали фазовые превращения при его образовании. Результаты РФА указывают на то, что независимо от природы используемых реагентов (MgO или MgCO_3) образование ортосиликата магния начинается при температуре 1000°C

(рис. 9.13). В обоих случаях синтезированная при 1150—1200 °С (4 ч.) шихта содержит следовые количества дополнительных фаз: метасиликата магния MgSiO_3 со структурой протоэнстатита и оксида магния. Однако их количество заметно меньше в случае использования MgO в качестве исходного реагента (рис. 9.13, дифрактограмма 2). Следует отметить, что присутствие фазы MgSiO_3 в поликристаллических материалах уменьшает их плотность и приводит к значительному росту диэлектрических потерь. При температурах $T \geq 1200$ °С наблюдается полиморфный переход протоэнстатита в клиноэнстатитную форму. При более высоких температурах термообработки ($T > 1300$ °С) шихта содержит только однофазный Mg_2SiO_4 (рис. 9.13, дифрактограмма 3).

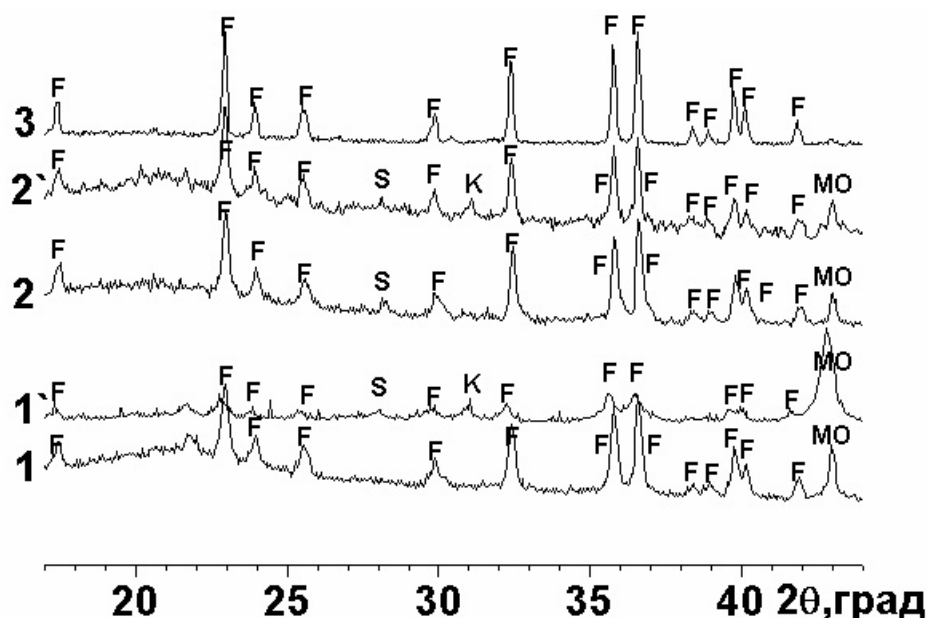


Рис. 9.13. Дифрактограммы смесей $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (1—3) и $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (1', 2') после термообработки при 1000 °С (1, 1'), 1200 °С (2, 2'), 1350 °С (3). F — Mg_2SiO_4 , S — MgSiO_3 (протоэнстатит), K — MgSiO_3 (клиноэнстатит), MO — MgO .

Результаты исследований фазового состава системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{MgTiO}_3$ ($x = 0,25$) показывают, что при $T \geq 1000$ °С кроме кристаллических фаз Mg_2SiO_4 и MgTiO_3 присутствует MgTi_2O_5 (рис. 9.14). В то же время, в области концентраций MgTiO_3 , соответствующих $0,25 < x \leq 0,75$, присутствие дополнительной фазы MgTi_2O_5 не наблюдается.

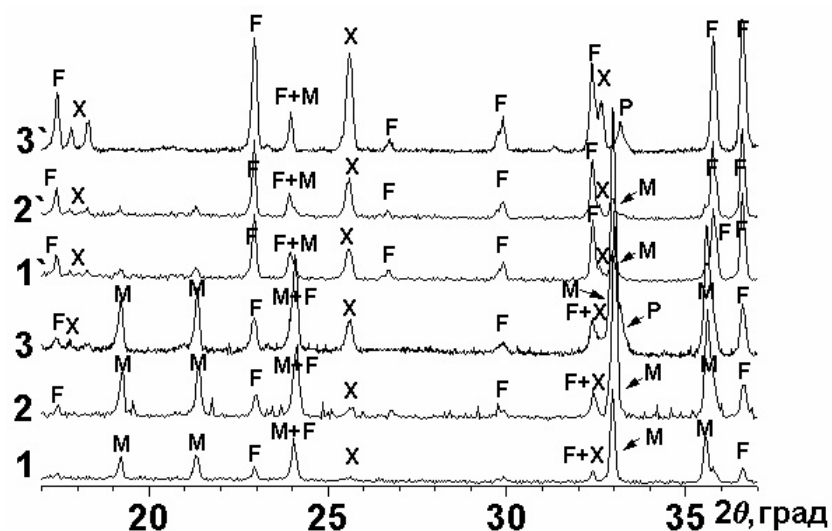


Рис. 9.14. Дифрактограммы поликристаллических материалов системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{MgTiO}_3$ для $x = 0,75$ (1—3) и $x = 0,25$ (1'—3') после термообработки при 1000 °C (1, 1') и 1350 °C (2, 2', 3, 3'). 3, 3' — система $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{MgTiO}_3$ содержит дополнительно 6 мол. % CaTiO_3 . F — Mg_2SiO_4 , M — MgTiO_3 , X — MgTi_2O_5 , P — CaTiO_3 .

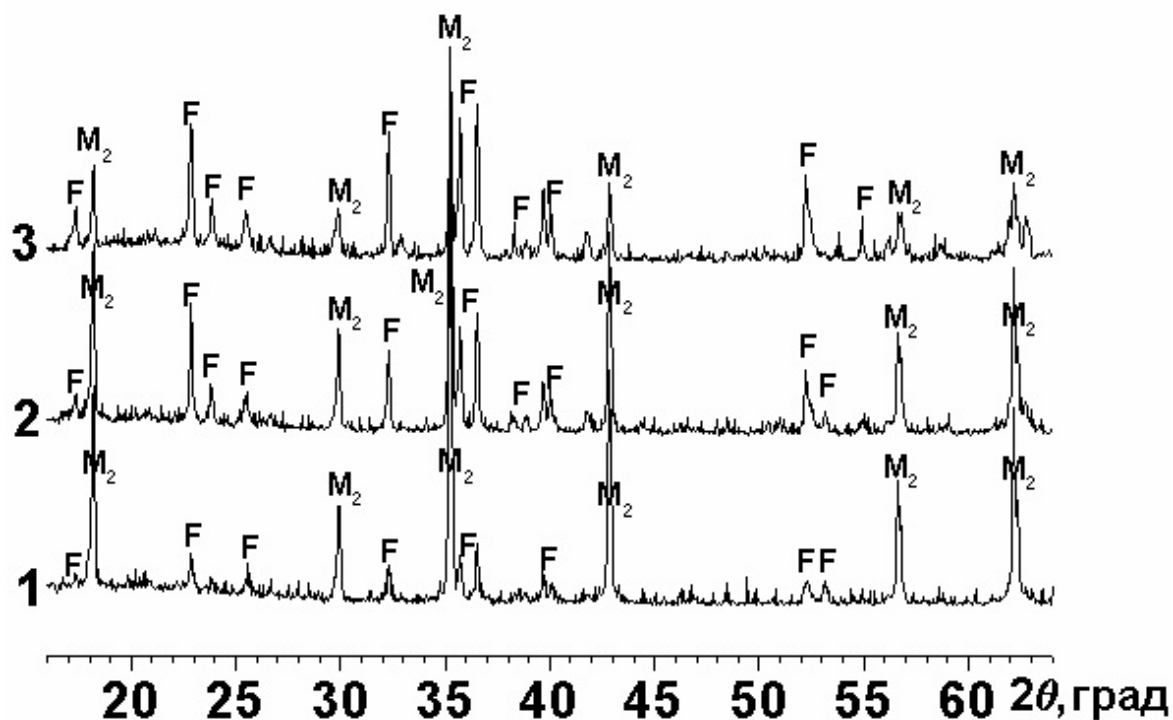


Рис. 9.15. Дифрактограммы поликристаллических материалов системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$; $x = 0,75$ (1), $x = 0,5$ (2), $x = 0,25$ (3), спеченных при 1350 °C. F — Mg_2SiO_4 , M_2 — Mg_2TiO_4 .

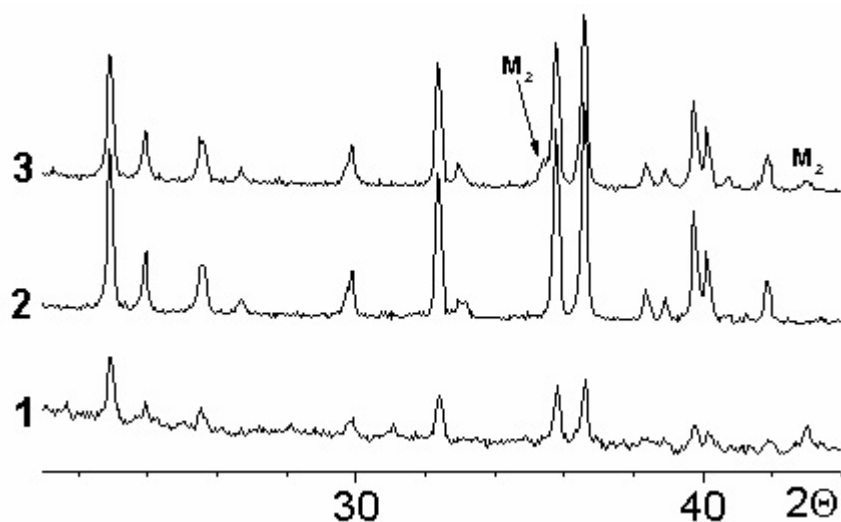


Рис. 9.16. Дифрактограммы образцов, спеченных при 1350 °С: Mg_2SiO_4 , (1); системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$, $x = 0,05$ (2); системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$, $x = 0,1$ (3). M_2 — Mg_2TiO_4 .

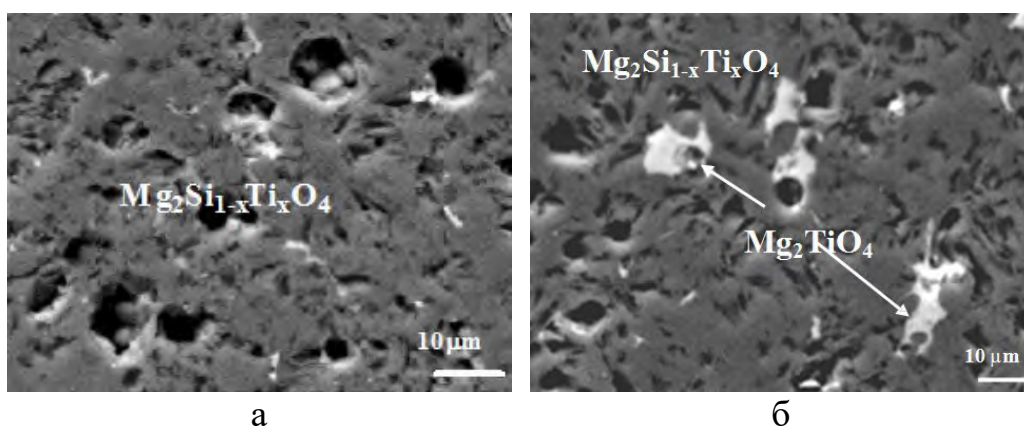


Рис. 9.17. Микрофотографии шлифов керамики состава $0.975\text{Mg}_2\text{SiO}_4-0.025\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (а) и $0.95\text{Mg}_2\text{SiO}_4-0.05\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (б). Увеличение — 2500.

Результаты РФА системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$) указывают на то, что в интервале температур 1000—1400 °С взаимодействие между компонентами системы Mg_2SiO_4 и Mg_2TiO_4 не происходит (рис. 9.15). Независимо от состава, матрица содержит только фазы Mg_2SiO_4 и Mg_2TiO_4 . Кроме того, отсутствует взаимодействие между компонентами матрицы (Mg_2SiO_4 и Mg_2TiO_4) и CaTiO_3 . Следует отметить, что в случае обеих исследованных систем независимо от соотношения компонентов в матрицах добавление в композит CaTiO_3 позволило снизить температуру спекания

керамики на 50—100 °С. С целью определения возможности образования твердых растворов в системе $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ были дополнительно синтезированы составы, соответствующие области $0 < x \leq 0,1$. Анализ рентгеновских дифрактограмм свидетельствует об исчезновении рефлексов Mg_2TiO_4 в области $0 < x \leq 0,04$ (рис. 9.16). При этом рефлексы, соответствующие каким-либо дополнительным кристаллическим фазам, на дифрактограммах отсутствуют. Полученные результаты указывают на образование твердых растворов типа $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ при $0 < x \leq 0,05$. Анализ микрофотографий поликристаллических образцов системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$, полученных на отраженных электронах со шлифов керамики ($x = 0,025$), показал присутствие только одной кристаллической фазы твердого раствора $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ (рис. 9.17, а). Тогда как на микрофотографиях $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ для $x = 0,05$ кроме твердого раствора со структурой форстерита присутствует фаза ортотитаната магния: темная матричная фаза — $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, светлая — Mg_2TiO_4 (рис. 9.17, б).

9.4. Композиционные материалы.

Диэлектрические свойства синтезированных композитов на основе систем $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ и $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{MgTiO}_3$ приведены в табл. 9.3—9.4.

Таблица 9.3. Электрофизические свойства (при частоте 10 ГГц) и фазовый состав материалов на основе соединений системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

№	Состав	$T_{\text{спек.}}, ^\circ\text{C}$	ϵ	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$	$Q = 1/\text{tg}\delta$ (10 ГГц)	Фазовый состав
1	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--}0.05\text{CaTiO}_3$	1450	22	+8	4000	Mg_2TiO_4 ; CaTiO_3
2	$\text{MgTiO}_3\text{--}0.05\text{CaTiO}_3$	1400	20	–5	5000	MgTiO_3 ; CaTiO_3
3	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--}0.1\text{CaTiO}_3$	1450	12	+20	3500	Mg_2SiO_4 ; CaTiO_3
4	$\text{MgTi}_2\text{O}_5\text{--}0.06\text{CaTiO}_3$	1350	30	+30	1000	MgTi_2O_5 ; MgTiO_3 ; TiO_2 ; CaTiO_3

Как видно из табл. 9.3—9.4 на основе исследованных систем могут быть получены материалы с низкими диэлектрическими потерями в СВЧ диапазоне и величиной диэлектрической проницаемости, регулируемой в пределах от 10 до 20, что достигается за счет изменения фазового состава керамики. Следует отметить, что присутствие MgTi_2O_5 в спеченной керамике приводит к значительному (в 2—3 раза) снижению электрической добротности (табл. 9.3—9.4). Разработанные композиционные материалы системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ отличаются низкой температурой спекания ($T_{\text{спек.}} < 1400^\circ\text{C}$), высокой температурной стабильностью свойств, достигаемой за счёт эффекта объёмной термокомпенсации при введении небольшого количества CaTiO_3 , высокой электрической добротностью, и могут быть использованы при разработке компонентов радиоаппаратуры.

Таблица 9.4. Электрофизические свойства (при частоте 10 ГГц) и фазовый состав материалов на основе соединений системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

№	Состав	$T_{\text{спек.}}, ^\circ\text{C}$	ε	$\text{TK}\varepsilon \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$	$Q = 1/\text{tg}\delta$ (10 ГГц)	Фазовый состав
1.	$0.75\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--}$ 0.25MgTiO_3 $+0.06\text{CaTiO}_3$	1380	10	–5	1800	Mg_2SiO_4 ; MgTi_2O_5 ; MgTiO_3 ; CaTiO_3
2.	$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--}$ 0.5MgTiO_3 $+0.06\text{CaTiO}_3$	1380	12	+5	4000	Mg_2SiO_4 ; MgTiO_3 ; MgTi_2O_5 ; CaTiO_3
3.	$0.25\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--}$ 0.75MgTiO_3 $+0.06\text{CaTiO}_3$	1350	15	–8	5000	Mg_2SiO_4 ; MgTiO_3 ; MgTi_2O_5 ; CaTiO_3
4.	$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--}$ 0.5MgTiO_3 $+0.1\text{CaTiO}_3$	1370	12,5	+15	3000	MgTiO_3 ; MgTi_2O_5 ; Mg_2SiO_4 ; CaTiO_3
5.	$0.25\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--}$ $0.75\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ $+0.06\text{CaTiO}_3$	1400	14,5	–10	4000	Mg_2SiO_4 ; Mg_2TiO_4 ; CaTiO_3
6.	$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--}$ $0.5\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ $+0.06\text{CaTiO}_3$	1400	12,5	–5	3000	Mg_2TiO_4 ; Mg_2SiO_4 ; CaTiO_3

В табл. 9.5 представлены результаты исследования, относящиеся к свойствам композиционных СВЧ диэлектриков, полученные в последние годы.

Таблица 9.5. СВЧ свойства композиционных диэлектриков.

№	Состав	f , ГГц	ϵ	$\tau_{рез}$, ppm/°K	$Q \cdot f$, ГГц	Литература
1.	$(Mg_{0.07}Co_{0.03})_2(Ti_{0.05}Sn_{0.05})-CaTiO_3$	—	18,13 14,23	3,75 -55,48	87562 188760	[24]
2.	$Ca(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{1-x/2}Al_{x/2})_2O_6$	11,3	8,02	-44,18	60203	[25]
3.	$0.95MgTiO_3-$ $0.05CaTiO_3 + 0.01Co_2O_3$	—	20,48	2,43	76485	[26]
4.	$PbMoO_4$, $T_{спек.} = 570-670$ °C	6,2	26,7	6,2	42830	[27]
5.	$CaMgSi_2O_6 + 12$ масс. % Al_2O_3	11,72	7,99	-48,21	60132	[28]
6.	Mg_2TiO_4 $3.5MgO-TiO_2$ $+ 1$ масс. % $ZnO-B_2O_3$	—	13,15	-64,80	139522	[29]
7.	$(1-x)(Mg_{0.07}Zn_{0.03})_2-$ $(Ti_{0.05}Sn_{0.05})O_4-xCaTiO_3$	—	18,32	-4,1	94715	[30]
8.	$ZnAl_2O_4$ $ZnAl_2O_4-Mg_2TiO_4$	— —	8,5 9,1— 14,1	-79 60 ÷ 70	59319 106000— 256000	[31]
9.	$xCaTiO_3-(1-x)Sm_{0.9}Nd_{0.1}Al_2O_3$, $x = 0,65$	—	39,70	-6,8	50012	[32]
10.	$(Mg_{0.95}Zn_{0.05})_2(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O_4-$ $(Ca_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$	8,3	16,3	-10	30790	[33]
11.	$Mg_2TiO_4 + 1,5$ масс. % CeO_2	—	14,6	—	167000	[34]
12.	$MgTiO_3$, $(Mg/Ti = 1,02)$	10	17	-51	357400	[35]
13.	$[(Mg_{0.5}Zn_{0.5})_{0.95}Co_{0.05}]_2TiO_4 + 6-$ 10 масс. % $BaCu(B_2O_5)$, $T_{спек.} = 925$ °C	—	16,8	-28,7	28000	[36]
14.	$(1-y)(Mg_{1-x}Zn_x)_{1.8}Ti_{1.1}O_4-yCaTiO_3$	—	18,26	-4,6	96000	[37]
15.	$(Mg_{1-x}Zn_x)_{1.8}Ti_{1.1}O_4$ $x = 0 \div 0,07$	—	15,74— 16,46	— 52,4 ÷ 58,4	141000— 210000	[38]
16.	$(Mg_{0.05}Zn_{0.05})_2(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O_4$	10	13,05	-59,2	119316	[39]

№	Состав	f , ГГц	ε	$\tau_{\text{рез}}$, ppm/°K	$Q \cdot f$, ГГц	Литература
17.	$(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{TiO}_3 -$ $x(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$	–	21,68	–5,2	94000	[40]
18.	ZnAl_2O_4 $0.79\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - 0.21\text{Mn}_2\text{TiO}_4$	– –	8,7 9,6	– –	57000 30630	[41]
19.	$[(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.95}\text{Co}_{0.05}]_2\text{TiO}_4$	–	18,18	–20,8	206000	[42]
20.	$(1-x)\text{BaMO}_4 - x\text{TiO}_2$, $x = 0,4$	8,02	13,8	–6,13	40500	[43]
21.	LiMgTiO_4	9,86	17,25	–27,2	97300	[44]
22.	$(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4$, $x = 0,2$	–	10	–	14700	[45]
23.	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6 + 0 - 5$ масс. % $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{O}_5$	–	–	–	20000	[46]
24.	$(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}^{2+}_{0.05})\text{Ta}_2\text{O}_6$	7,64	38,56	8,9	92700	[47]
25.	$0.92(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4 -$ $0.08(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ + 0,5 масс. % B_2O_3	9,5	18,07	–4,7	95000	[48]
26.	MgO (керамика)	–	–	–	113600	[49]
27.	MgTiO_3	10	–	–	368000	[50]
28.	$\text{Mg}_2(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_4$	–	18,1	0	92000	[51]
29.	$(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4$	–	24,77	–1,3	38500	[52]
30.	$(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{1.8}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4$	–	16,11	–52,6	207500	[53]
31.	$\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2 = 1,5:0,5:1$ $\text{Mg}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SiO}_4 + 0,5$ масс. % Bi_2O_3	–	7,0	–	35348	[54]
32.	$0.91\text{Mg}_2(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_4 -$ $0.09(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$	9,5	18,32	–0,5	10920	[55]
33.	$\text{Mg}_{1.8}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4$	10,57	15,74	–52,4	141000	[56]
34.	$0.92(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4 -$ $0.08(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$	9,2	19,22	2,8	123200	[57]
35.	$\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 + 1$ вес. % Fe_2O_3	–	13,46	–62	280000	[58]
36.	$(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{TiO}_4$, $x = 0,05$	9,8	16,43	–55	238000	[59]
37.	$0.8(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4 -$ $0.2(\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.4/3})\text{TiO}_3$	9,1	20,84	0,8	112600	[60]
38.	$0.935\text{MgTiO}_3 -$ $0.065\text{CaTiO}_3 + 5$ масс. % ZnNb_2O_6	9	22,5	6,2	93561	[61]

№	Состав	f , ГГц	ε	$\tau_{рез}$, ppm/°K	$Q \cdot f$, ГГц	Литература
39.	$0.91\text{Mg}_2\text{TiO}_4-0.09(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$	9,5	18,3	0	90500	[62]
40.	$0.93(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4-0.07\text{SrTiO}_3$	9,5	18,44	1,1	102000	[63]
41.	$\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$	10,3	16,67	-53,3	275000	[64]
42.	$(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{TiO}_4-x\text{SrTiO}_3$	10	18	0	125600	[65]
43.	$\text{Zn}(\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})_2\text{O}_6$	8,83	24,6	-71,1	152000	[66]
44.	$0.9(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{TiO}_4-0.1\text{CaTiO}_3$	10	19,15	1,5	94400	[67]
45.	$0.94\text{Mg}_2\text{TiO}_4-0.06\text{SrTiO}_3$	10	17,79	-3,3	70900	[68]
46.	$\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_5$	–	17,79	-33,7	64000	[69]
	$\text{Mg}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_5$	–	16,87	-47	54000	
	$\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_5$	–	18,55	-41,3	52000	
47.	$(\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{TiO}_4$	10,5	15,69	-52,6	276200	[70]
48.	$(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4$	10,4	15,7	-52,5	286000	[71]
49.	$0.9(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{TiO}_3-0.1(\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.4/3})\text{TiO}_3$	8	22,5	-8	10800	[72]
50.	$0.5\text{ZnAl}_2\text{O}_4-0.5\text{TiO}_2$	–	25,2	177	277000	[73]
51.	$(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{TiO}_4$	–	15,48	-34	275300	[74]
52.	$0.79\text{ZnAl}_2\text{O}_4-0.21\text{M}_2\text{TiO}_4$	–	9,7	-65	94000	[75]
53.	$0.9(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{TiO}_3-0.1(\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{0.8/3})\text{TiO}_3$	7	21,86	-15,5	131000	[76]
54.	$(\text{Mg}_{0.4}\text{Zn}_{0.6})_2\text{SiO}_4$	–	6,6	-60	95650	[77]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микиртичева Г. А. Термическое поведение ортитаната магния / Г. А. Микиртичева, С. А. Петров, В. И. Шитова [и др.] // ЖПХ. – 1998. – Т. 71, № 1. – С. 17–20.
2. Sohn J.-H. Microwave dielectric characteristic of ilmenite-type titanates with high-Q values / J.-H. Sohn, Y. Inaguma, S.-O. Yoon [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1994. – V. 33, N 9B. – P. 5466–5470.
3. Huang C.-L. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ceramics using bismuth addition / C.-L. Huang, C.-

- L. Pan // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – V. 41, N 2A. – P. 707–711.
4. Ichinose N. Effect of additives on microwave dielectric properties in low-temperature firing (Mg,Ca)TiO₃ based ceramics / N. Ichinose, H. Yamamoto // Ferroelectrics. – 1997. – V. 201, N 1. – P. 255–262.
5. Huang C.-L. Low firable 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ microwave dielectrics / C.-L. Huang, C.-L. Pan, C.-C. Yu // J. Mater. Sci. Lett. – 2002. – V. 21, N 2. – P. 149–151.
6. Belous A. G. Physicochemical aspects of the development of MW dielectrics and their use / A. G. Belous // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – V. 21, N 15. – P. 2717–2722.
7. Coughanour L. W. Phase equilibria in the system MgO-TiO₂ / L. W. Coughanour, V. A. DeProse // J. Res. Natl. Bur. Stds. – 1953. – V. 51, N 2. – P. 85–88.
8. Holgersson S. Röntgenographische Untersuchungen von Orthotitanaten / S. Holgersson, A. Herrlin // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1931. – V. 198, N 1. – P. 69–78.
9. Posnjak E. Notes on some Structures of the Ilmenite Type / E. Posnjak, T. F. W. Barth // Z. Krist. – 1934. – V. 88, N 1. – P. 271–280.
10. Бережной А. С. К термодинамической характеристике диоксида циркония, циркона, титанатов алюминия и магния / А. С. Бережной // ДАН УССР. – 1962. № 1. – С. 65–68.
11. Глушкова В. В. Термодинамические расчеты реакций в твердых фазах между окислами элементов II и IV групп периодической системы / В. В. Глушкова, Е. Н. Есупова // Неорг. Матер. – 1965. – Т.1, № 7. – С. 1143–1151.
12. Ferreira V. M. The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics / V. M. Ferreira, F. Azough, R. Freer [et al.] // J. Mater. Res. – 1997. – V. 12, N 12. – P. 3293–3299.
13. Belous A. G. Microwave composite dielectrics based on magnesium titanates / A. Belous, O. Ovchar, D. Durilin [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V. 27, N 8-9. – P. 2963–2966.
14. Ferreira V. M. Role of Niobium in Magnesium Titanate Microwave Dielectric

- Ceramics / V. M. Ferreira, J. L. Baptista // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – V. 79, N 6. – P. 1697–1698.
15. Huang C.-L. Dielectric properties of $(1-x)\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3$ – $x\text{CaTiO}_3$ ceramic system at microwave frequency / C.-L. Huang, C.-L. Pan, J.-F. Hsu // Mater. Res. Bull. – 2002. – V. 37, N 15. – P. 2483–2490.
16. Delamoye P. Transformation cristallographique dans l'orthotitanate de magnesium / P. Delamoye, A. Michel // Compt. Rend. Acad. Sci. C. – 1969. – V. 269. – P. 837–838.
17. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – М. : Энергия, 1976. – 336 с.
18. Belous A. G. High-Q Microwave Dielectric Materials Based on the Spinel Mg_2TiO_4 / A. Belous, O. Ovchar, D. Durilin [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – V. 89, N 11. – P. 3441–3445.
19. Tsunooka T. Effects of TiO_2 on sinterability and dielectric properties of high Q forsterite ceramics / T. Tsunooka, M. Androu, Y. Higashida [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – V. 23, N 14. – P. 2573–2578.
20. Ольшанский Я. И. Равновесие двух несмешивающихся жидкостей в силикатных системах щелочноземельных элементов / Я. И. Ольшанский // Дан СССР. – 1951. – Т. 76, № 1. – С. 93–96.
21. Berthier B. Analyse de l'halloysite / B. Berthier // Ann. Chim. Phys. – 1926. – V. 32. – P. 332–335.
22. Бережной А. С. К характеристике реакций, которые являются основой технологии форстеритовых огнеупоров / А. С. Бережной, Р. А. Кордюк // ДАН УССР. – 1960, № 12. – С. 1614–1616.
23. Чигарева О. Г. Фазовые соотношения в системе MgSiO_3 – GeSiO_3 / О. Г. Чигарева, Р. Г. Гребеньщиков // Изв. АН СССР, Неорган. Материалы. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 470–476.
24. Li H. Temperature compensating microwave dielectric based on the $(\text{Mg}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_2(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_4$ – CaTiO_3 ceramic system / H. Li, Y. Li, B. Tang [et al.] // J. Mater. Sci: Mater. Electron. – 2014. – V. 25, N 2. – P. 717–722.

25. Wang H. Sintering behavior and microwave dielectric properties of a new low-permittivity ceramic system $\text{Ca}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{Si}_{1-x/2}\text{Al}_{x/2})_2\text{O}_6$ / H. Wang, D. Li, Q. Yang [et al.] // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40, N 2. – P. 3333–3339.
26. Li H. The structure and properties of 0.95MgTiO_3 – 0.05CaTiO_3 ceramics doped with Co_2O_3 / H. Li, B. Tang, X. Li [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2014. – V. 49, N 17. – P. 5850–5855.
27. Xi H.-H. Microwave dielectric properties of scheelite structured PbMoO_4 ceramic with ultralow sintering temperature / H.-H. Xi, D. Zhou, B. He [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 97, N 5. – P. 1375–1378.
28. Wang H. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ceramics with Al_2O_3 addition / H. Wang, D. Li, Q. Yang [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – V. 54. – P. 66–72.
29. Wang X. Effects of MgO additive on structural, dielectric properties and breakdown strength of Mg_2TiO_4 ceramics doped with $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass / X. Wang, M. Wang, Z. Li [et al.] // *Advances in Multifunctional Materials and Systems II: Ceramic Transactions.* – 2014. – V. 245. – P. 77–86.
30. Li H. Composite dielectrics $(1-x)(\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03})_2(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_4$ – $x\text{CaTiO}_3$ suitable for microwave applications / H. Li, B. Tang, S. Zhang [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2014. – V. 25, N 8. – P. 3318–3323.
31. Tang B. The effect of $\text{Mg}:\text{Ti}$ ratio on the phase composition and microwave dielectric properties of MgTiO_3 ceramics prepared by one synthetic process / B. Tang, H. Li, P. Fan [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2014. – V. 25, N 6. – P. 2482–2486.
32. Yang X. Tang B. Phase structures and microwave dielectric properties of $x\text{CaTiO}_3$ – $(1-x)\text{Sm}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{AlO}_3$ ceramics / X. Yang, X. Wang, G. Yao [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2013. – V. 24, N 11. – P. 4662–4668.
33. Yao G. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_4$ – $(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ composite ceramics / G. Yao, P. Liu, H. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96, N 10. – P. 3114–3119.

34. Bhuyan R. K. Enhanced densification and microwave dielectric properties of Mg_2TiO_4 ceramics added with CeO_2 nanoparticles / R. K. Bhuyan, T. Santhosh Kumar, D. Goswami [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. – 2013. – V. 178, N 7. – P. 471–476.
35. Xue X. Phase composition and microwave dielectric properties of Mg-excess MgTiO_3 ceramics / X. Xue, H. Yu, G. Xu // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2013. – V. 24, N 4. – P. 1278–1291.
36. Chen Y.-B. Microwave dielectric properties of $[(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}]_2\text{TiO}_4$ ceramics with $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ sintered at low temperatures / Y.-B. Chen // J. Alloys Compd. – 2012. – V. 543. – P. 125–128.
37. Li L. Composite dielectrics $(1-y)(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{1.8}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4-y\text{CaTiO}_3$ suitable for microwave applications / L. Li, M. Zhang, Q. Liao [et al.] // J. Alloys Compd. – 2012. – V. 531. – P. 18–22.
38. Huang C.-L. Dielectric properties of high-Q $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{1.8}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4$ ceramics at microwave Frequency / C.-L. Huang, Y.-W. Tseng, J.-Y. Chen [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – V. 32, N 10. – P. 2365–2371.
39. Yao G. G. Effects of LiF addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of $(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_4$ ceramics / G. G. Yao, P. Liu // Ceram. Int. – 2012. – V. 38, N 3. – P. 2239–2242.
40. Shen C.-H. Microwave dielectric properties of $(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{TiO}_3-x(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramic system with near-zero / C.-H. Shen, C.-L. Huang, W.-T. Chen [et al.] // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2012. – V. 9, N 2. – P. 447–453.
41. Lorite I. ZnAl_2O_4 and $(0.79)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-(0.21)\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ microwave dielectric ceramics prepared by hot pressing and spark plasma sintering / I. Lorite, M. A. Rodriguez, F. Azough [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V. 95, N 3. – P. 1023–1028.
42. Chen Y.-B. Dielectric properties and crystal structure of Mg_2TiO_4 ceramics substituting Mg^{2+} with Zn^{2+} and Co^{2+} / Y.-B. Chen // J. Alloys Compd. – 2012. – V. 513. – P. 481–486.

43. Guo J. Microwave and infrared dielectric response of temperature stable $(1-x)\text{BaMoO}_4-x\text{TiO}_2$ composite ceramics / J. Guo, D. Zhou, H. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V. 95, N 1. – P. 232–237.
44. Tseng Y.-W. Low-loss microwave dielectrics using rock salt oxide $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ / Y.-W. Tseng, J.-Y. Chen, Y.-C. Kuo [et al.] // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. – P. L308–L310.
45. Lei W. Phase composition and microwave dielectric properties of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{--Co}_2\text{TiO}_4$ low-permittivity ceramics with high quality factor / W. Lei, W.-Z. Lu, X.-H. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94, N 1. – P. 20–23.
46. Dogler U. A High-Q microwave dielectric material based on $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ / U. Dogler, M. M. Krmanc, B. JanWar [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93, N 11. – P. 3788–3792.
47. Huang C.-L. High dielectric constant and low-loss microwave dielectric ceramics using $(\text{Zn}_{0.95}\text{M}^{2+}_{0.05})\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($\text{M}^{2+}=\text{Mn}$, Mg , and Ni) solid solutions / C.-L. Huang, J.-Y. Chen, Y.-W. Tseng [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93, N 10. – P. 3299–3304.
48. Li B.-J. Dielectric properties of B_2O_3 -doped $0.92(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4\text{--}0.08(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramics for microwave applications / B.-J. Li, J.-Y. Chen, G.-S. Huang [et al.] // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 505. – P. 291–296.
49. Chen J.-Y. Dielectric properties of magnesium oxide at microwave frequency / J.-Y. Chen, W.-H. Hsu, C.-L. Huang // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 504. – P. 284–287.
50. Shih C.-F. Microwave dielectric material based on magnesium titanate / C.-F. Shih, W.-M. Li, K.-S. Tung // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93, N 9. – P. 2448–2451.
51. Huang C.-L. Effect of CaTiO_3 addition on microwave dielectric properties of $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_4$ ceramics / C.-L. Huang, J.-Y. Chen, B.-J. Li // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. – P. 4247–4251.

52. Huang C.-L. Phase evolution and microwave dielectric properties of TiO₂-modified (Mg_{0.95}Co_{0.05})₂TiO₄ ceramics / C.-L. Huang, J.-Y. Chen // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. – P. 6273–6275.
53. Huang C.-L. Low-loss microwave dielectrics in the (Mg_{1-x}Co_x)_{1.8}Ti_{1.1}O₄ (x=0.03–1.00) solid solutions / C.-L. Huang, Y.-W. Tseng, Y.-C. Kuo // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94, N 9. – P. 2963–2967.
54. Lee S. T. Grain boundary segregation and microwave dielectric properties of low loss Mg_{1.5}Zn_{0.5}SiO₄ ceramics containing Bi₂O₃ / S. T. Lee, Y. H. Jo, H. E. Kim [et al.] // Adv. Appl. Ceram. – 2010. – V. 109, N 6. – P. 367–372.
55. Chen J.-Y. Low-loss microwave dielectrics in the Mg₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄–(Ca_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ ceramic system / J.-Y. Chen, C.-Y. Jiang, C.-L. Huang // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 502. – P. 324–328.
56. Huang C.-L. Microwave dielectric properties of Mg_{1.8}Ti_{1.1}O₄ ceramics / C.-L. Huang, Y.-W. Tseng // Mater. Lett. – 2010. – V. 64, N 7. – P. 885–887.
57. Chen J.-Y. A novel low-loss microwave dielectric using (Ca_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃-modified (Mg_{0.95}Co_{0.05})₂TiO₄ ceramics / J.-Y. Chen, C.-L. Huang // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 496. – P. L10–L13.
58. Huang C.-L. Improvements in the sintering behavior and microwave dielectric properties of Mg₄Nb₂O₉ by adding Fe₂O₃ / C.-L. Huang, W.-R. Yang, J.-Y. Chen // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 495. – P. L5–L7.
59. Huang C.-L. Microwave dielectric properties of (Mg_{1-x}Ni_x)₂TiO₄ (x=0.02–0.1) / C.-L. Huang, C.-E. Ho // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2010. – V. 7, N S1. – P. E163–E169.
60. Huang C.-L. A new dielectric material system using (1-x)(Mg_{0.95}Co_{0.05})₂TiO₄–xCa_{0.8}Sm_{0.4/3}TiO₃ at microwave frequencies / C.-L. Huang, J.-Y. Chen, B.-J. Li // Mater. Chem. Phys. – 2010. – V. 120, N 1. – P. 217–220.
61. Tang B. Preparation of pure MgTiO₃ powders and the effect of the ZnNb₂O₆-dope onto the property of MgTiO₃-based ceramics / B. Tang, S. Zhang, X. Zhou [et al.] // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 492. – P. 461–465.

62. Huang C.-L. Dielectric characteristics and sintering behavior of Mg_2TiO_4 – $(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramic system at microwave frequency / C.-L. Huang, J.-Y. Chen, C.-Y. Jiang // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 487. – P. 420–424.
63. Huang C.-L. Low-loss microwave dielectrics using SrTiO_3 -modified $(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ ceramics / C.-L. Huang, J.-Y. Chen // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 485. – P. 706–710.
64. Huang C.-L. Low-loss microwave dielectrics using $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$ ($x=0.01$ – 0.09) solid solution / C.-L. Huang, J.-Y. Chen // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, N 10. – P. 2237–2241.
65. Huang C.-L. Dielectric properties of a low-loss $(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ – $x\text{SrTiO}_3$ ceramic system at microwave frequencies / C.-L. Huang, S.-S. Liu, J.-Y. Chen // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 480. – P. 794–797.
66. Huang C.-L. Reduced dielectric loss of modified ZnNb_2O_6 ceramics by substituting Nb^{5+} with Ta^{5+} / C.-L. Huang, J.-Y. Chen // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, N 8. – P. 1845–1848.
67. Huang C.-L. Dielectric properties of a new ceramic system $(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{TiO}_4$ – CaTiO_3 at microwave frequencies / C.-L. Huang, S.-S. Liu, J.-Y. Chen // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 48, N 7. – P. 071402.
68. Huang C.-L. Dielectric characteristics of the $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ – $x\text{SrTiO}_3$ ceramic system at microwave frequencies / C.-L. Huang, S.-S. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 471. – P. L9–L12.
69. Huang C.-L. Phase evolution and dielectric properties of $(\text{Mg}_{0.95}\text{M}_{0.05}^{2+})\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{and Zn}$) ceramics at microwave frequencies / C.-L. Huang, C.-H. Shen // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, N 2. – P. 384–388.
70. Huang C.-L. Microwave dielectric ceramics using $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{TiO}_4$ ($x=0.02$ – 0.1) solid solution / C.-L. Huang, J.-Y. Chen // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, N 3. – P. 675–678.
71. Huang C.-L. High-Q microwave dielectrics in the $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{TiO}_4$ ceramics / C.-L. Huang, J.-Y. Chen // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, N 2. – P. 379–383.

72. Huang C.-L. Dielectric properties and applications of low loss $(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{TiO}_3-x\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.4/3}\text{TiO}_3$ ceramic system at microwave frequency / C.-L. Huang, C.-H. Shen, T.-C. Lin // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 468. – P. 516–521.
73. Huang C.-L. Low Dielectric loss ceramics in the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{--TiO}_2$ system as a τ_f compensator / C.-L. Huang, T.-J. Yang, C.-C. Huang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, N 1. – P. 119–124.
74. Huang C.-L. Low-loss microwave dielectrics in the $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{TiO}_4$ ceramics / C.-L. Huang, S.-S. Liu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91, N 10. – P. 3428–3430.
75. Lei W. Modification of ZnAl_2O_4 -based low-permittivity microwave dielectric ceramics by adding 2MO--TiO_2 ($\text{M}=\text{Co}$, Mg , and Mn) / W. Lei, W.-Z. Lu, J.-H. Zhu [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91, N 6. – P. 1958–1961.
76. Huang C.-L. Microwave dielectric properties and mixture behavior of $(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{TiO}_3\text{--Ca}_{0.6}\text{La}_{0.8/3}\text{TiO}_3$ ceramic system / C.-L. Huang, C.-L. Pan, J.-F. Hsu [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 461. – P. 521–526.
77. Song K. X. Microwave dielectric characteristics of ceramics in $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Zn}_2\text{SiO}_4$ system / K. X. Song, X. M. Chen, C. W. Zheng // *Ceram. Int.* – 2008. – V. 34, N 4. – P. 917–920.

ФИЗИКА СВЧ ДИЭЛЕКТРИКОВ

10.1. Механизмы поляризации диэлектриков

Заряжение частицы различного типа, например: электроны, которые смещаются из равновесного положения относительно ядер; отклоняющиеся от равновесного положения иона в кристаллической решетке; различные типы диполей — под действием внешних полей могут приводить к образованию электрического момента и, как следствие, к поляризованному состоянию. Следовательно, поляризацию можно условно разделить на электронную, ионную и дипольную.

Если заряженные частицы связаны сильно с кристаллической структурой диэлектрика, то под действием внешнего электрического поля они могут незначительно смещаться относительно нейтрального состояния. Однако небольшие упругие смещения могут происходить по всему объему диэлектрика, что приводит к значительному изменению свойств диэлектрика. Этот механизм поляризации называют упругим (деформационная поляризация) [1].

Если заряженные частицы слабо связаны в структуре диэлектриков температура существенно влияет на поляризацию. В этом случае механизм поляризации называется тепловым (прыжковым) [1]. Тепловые движения заряженных частиц происходят в этом случае хаотически и поляризация не возникает. Однако приложенное электрическое поле приводит к преимущественному смещению зарядов в одном направлении и, как следствие, возникает поляризация.

В случае упругой и тепловой поляризации после выключения внешнего поля поляризация исчезает.

Упругий механизм поляризации является более быстрым (время релаксации 10^{-12} — 10^{-16} с) по сравнению с тепловым механизмом поляризации

(время релаксации 10^{-6} — 10^{-10} с). Часто величины упругой и тепловой поляризации соизмеримы. Хотя в ряде случаев тепловой вклад может заметно превышать вклад упругой поляризации [2]. Возможны в диэлектрике и другие механизмы поляризации, в частности, миграционный, который может проявляться в неоднородных диэлектриках и который характеризуется перемещением связанных зарядов. Общим для выше перечисленных механизмов поляризации является то, что они индуцированы внешним электрическим полем.

Следует отметить, что в некоторых диэлектриках поляризация может быть вызвана не только воздействием внешнего электрического поля, но, например, деформацией, температурой, облучением, освещением.

Наконец, в некоторых классах диэлектриков поляризация возникает без внешних воздействий. Это может происходить спонтанно в некоторых классах диэлектриков или в специально синтезированных диэлектриках (электреты).

10.2. Диэлектрическая проницаемость

Величина диэлектрической проницаемости существенно зависит от частоты. Это связано с тем, что в диэлектрических материалах могут присутствовать различные механизмы поляризации. В высокочастотных СВЧ диэлектриках присутствует только электронная поляризация (оптическая), и поляризация, которая связана с колебаниями кристаллической решетки (ионный или инфракрасный механизм поляризации). Эти механизмы поляризации дают относительно малый вклад в величину диэлектрических потерь в СВЧ диапазоне.

Оптический механизм поляризации дает незначительный вклад в величину ϵ . В этом случае диэлектрики характеризуются небольшим температурным коэффициентом резонансной частоты ($\tau_f \sim 10^{-5} \text{ К}^{-1}$). Более значительный вклад в величину ϵ дает инфракрасный механизм поляризации. Однако в этом случае наблюдается значительная температурная нестабильность свойств. Причем, температурная нестабильность ϵ , как

правило, увеличивается с увеличением ε . В то же время, для технических применений необходимы высокие значения проницаемости (ε), высокая электрическая добротность (Q) и высокая термостабильность свойств ($\tau_f \sim 10^{-6} \text{ К}^{-1}$).

Величина диэлектрической проницаемости существенно влияет на размеры диэлектрических резонаторов. Это связано с тем, что резонансные элементы кратны полуволне ($\lambda/2$) или четверти ($\lambda/4$) длины электромагнитной волны в диэлектрике. В свою очередь длина волны в диэлектрике обратно пропорциональна корню квадратному от величины ε : $[\lambda_d = \lambda_0 / \sqrt{\varepsilon}]$, где λ_d — длина волны в диэлектрике, λ_0 — длина волны в вакууме; ε — величина диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне.

10.3. Диэлектрические потери

Важным электрофизическим параметром диэлектриков являются диэлектрические потери, температурные и частотные зависимости которых описывают особенности механизмов поляризации. Они характеризуют превращение части электрической энергии в тепловую. Этот параметр часто является определяющим при выяснении возможности использования диэлектриков в технике.

Часто величину диэлектрических потерь описывают тангенсом угла потерь $\text{tg}\delta$, где δ — угол, дополняющий угол между векторами тока и напряжения до 90° . Следует отметить, что значение $\text{tg}\delta$ как параметр диэлектрических потерь имеет физический смысл только в переменном синусоидальном электрическом поле.

Один из механизмов потерь связан с рассеянием носителей заряда, которые учувствуют в проводимости. Этот механизм потерь значительный в проводниках и полупроводниках. Потери, связанные с рассеянием носителей заряда уменьшаются с ростом частоты переменного поля и увеличиваются с ростом температуры. Поэтому при низких температурах и значительных

частотах (СВЧ и выше) вкладом этого механизма в диэлектрические потери часто можно пренебречь.

В диэлектриках могут присутствовать потери, связанные с тепловой поляризацией. Этот процесс связан с накоплением заряда в локализованных состояниях. В этом случае поляризация устанавливается относительно медленно и релаксационные процессы в диэлектрике проявляются в широком частотном интервале от низких до СВЧ диапазона (50 Гц—10 ГГц). Величина диэлектрической проницаемости от частоты описывается уравнением Дебая:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (10.1)$$

где $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$ — диэлектрическая проницаемость при низкой и высокой частотах, соответственно.

Вклад тепловой релаксационной поляризации не дает заметного вклада в величину ε в диапазоне СВЧ, в то же время вклад в величину $\operatorname{tg}\delta$ может быть значительным. Поэтому нужно избегать нежелательных примесей, дефектов структуры, которые могут давать заметный вклад в тепловую релаксационную поляризацию при разработке высокочастотных СВЧ диэлектриков.

В случае упругого смещения электронов, атомов, ионов в кристалле, диполей под воздействием электрического поля, приводящего к возникновению возвращающей силы, возникают диэлектрические потери, связанные с упругой поляризацией. Динамические свойства упругой поляризации описываются уравнением гармонического осциллятора. В этом случае для определения диэлектрических потерь вводится коэффициент затухания.

Частотная зависимость проницаемости при упругой поляризации описывается уравнением Лоренца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + i\Gamma\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)} \quad (10.2)$$

Где $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ — собственная частота осциллятора (c — упругая постоянная, m — масса колеблющегося заряда g); $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = ng^2 / \varepsilon_0 c$ — диэлектрический вклад n осцилляторов; $\Gamma = \lambda / \omega_0$ — относительное затухание (λ — константа трения, возникающая при различных механизмах рассеяния).

Электрическое поле высокой частоты, действуя на положительные и отрицательные ионы в диэлектрике, приводит к возбуждению поперечных оптических колебаний и, как следствие, к образованию оптических фононов (рис. 10.1). Оптический фонон образуется, когда волновой вектор приближается к границе зоны Бриллюэна ($ka \rightarrow \pi$ или $\lambda \rightarrow 2a$). В этом случае фазовая скорость будет равна величине $v_f \rightarrow \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\gamma}{m}}$. А групповая скорость стремится к нулю [3].

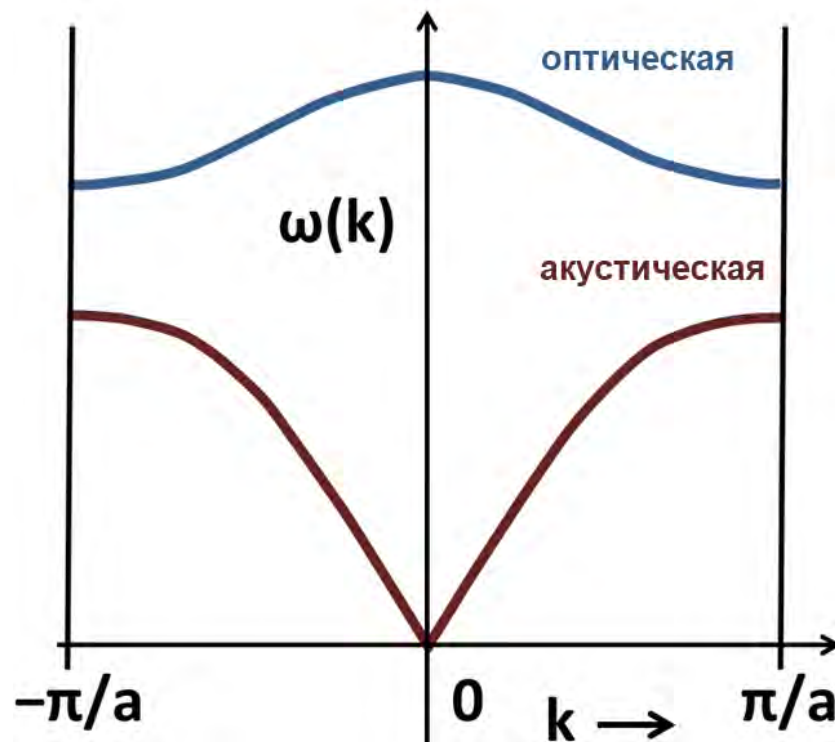


Рис. 10.1. Дисперсионные кривые для линейной двухатомной цепочки.

При этом энергия фонона равна $E = \hbar \nu(\bar{k})$, квазиимпульс $\bar{p} = \hbar \bar{k}$, где ν — частота колебаний атомов, $\bar{k}$ — квазиволновой вектор. Рассеяние этих колебаний приводит к различным механизмам потерь в СВЧ диэлектриках. Наличие дефектов в кристалле (например, дислокации, граница раздела) и другие малоподвижные деформации решетки приводят к двухфононному взаимодействию, а именно, рассеянию оптических фононов на статистических полях деформаций. Следует отметить, что высокочастотные диэлектрические потери возможны и в идеальных кристаллах за счет фонон-фононных взаимодействий. Это обусловлено ангармонизмом колебаний кристаллической

решетки. При этом могут возникать трехфононные и четырех фононные взаимодействия [4].

В случае трехфононных взаимодействий два оптических фонона из различных оптических мод колебания могут привести к образованию акустического фонона или один оптический фонон распадается на два акустических. Подобные взаимодействия могут возникать при кубической ангармоничности колебаний [3].

На величину тангенса угла диэлектрических потерь в СВЧ диапазоне влияет также влага, обработка поверхности, наличие примесей, пористость. Влага особенно сильное влияние оказывает на величину $\operatorname{tg}\delta$ в пористых диэлектриках. Поэтому, для практических применений диэлектрические резонаторы, диэлектрические подложки должны быть беспористыми или содержать минимально возможное количество пор. Обработка поверхности диэлектрического резонатора также может оказывать заметное влияние на величину $\operatorname{tg}\delta$. Примеси, которые содержит СВЧ диэлектрик, условно можно разделять на контролируемые и не контролируемые. К контролируемым примесям относятся примеси, которые вводят для улучшения спекания, уменьшения пористости, уменьшения размеров зерен керамики. Как правило, влияние таких примесей на величину $\operatorname{tg}\delta$ положительно из-за повышения плотности, уменьшения размера зерен и т. д., т. е. величина диэлектрических потерь уменьшается. В то же время есть неконтролируемые примеси, которые содержатся даже в чистых реагентах, а также примеси, которые попадают в результате технологического процесса, например, помола, смешения, прессования. Часто такие примеси могут давать заметный вклад в величину $\operatorname{tg}\delta$ и тем самым существенно ухудшать свойства СВЧ-диэлектриков.

Из приведенных выше механизмов диэлектрических потерь можно выделить три механизма, которые дают вклад в СВЧ диапазоне [5]:

а) Диэлектрические потери в идеальных кристаллах, которые возникают из-за ангармонизма кристаллической решетки. При этом возникает рассеяние оптических фононов (трех- и четырехфононное взаимодействие), которое дает

вклад в диэлектрические потери в СВЧ диапазоне. Эти потери в литературе называются внутренними потерями.

б) Диэлектрические потери, которые возникают в однородных кристаллах или кристаллитах. Потери вызваны отклонением от идеальной периодичности решетки или периодичности дефектов (точечные дефекты, примесные атомы, вакансии или дефектные пары), которые приводят к квазисвязанным состояниям. Эти дефекты приводят к рассеянию фононов (двухфононное взаимодействие) и росту потерь.

в) Диэлектрические потери, которые возникают в неоднородной керамике и вызваны наличием дислокаций, границ зерен, второй фазы. Эти потери обусловлены дипольной релаксацией примесей, которые сосредоточены на границах или релаксациями поляризации пространственного заряда присутствующего на границах раздела (см. тепловая поляризация). В литературе эти потери называются «внешними».

Диэлектрические потери, связанные с рассеянием фононов, как правило, описывают уравнение Лоренца (уравнение 10.2). При условии $\omega^2 \ll \omega_\tau^2$, которое выполняется в сантиметровом и миллиметровом диапазоне длин волн из уравнения (10.2) можно получить выражение для $\operatorname{tg} \delta$ [6]:

$$\operatorname{tg} \delta \approx \Gamma \frac{\omega}{\omega_\tau^4} \cdot \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \quad (10.3)$$

если инфракрасная дисперсия описана одним осциллятором с частотой равной частоте поперечного оптического колебания кристаллической решетки ω_τ и выражением:

$$\operatorname{tg} \delta \approx \omega \cdot \sum \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \cdot \frac{\Gamma}{\omega_\tau^2} \quad (10.4)$$

если инфракрасная дисперсия описывается несколькими осцилляторами.

Для трех- и четырехфононных процессов рассеяния коэффициент затухания растет с ростом температуры по закону $\Gamma \sim T$ и $\Gamma \sim T^2$, соответственно [4]. «Внутренние» потери в СВЧ диапазоне в диэлектриках в значительной степени обусловлены трехфононными процессами рассеяния, когда один оптический фонон распадается на два акустических (тепловых) фонона [7]. Как

следует из уравнения (10.4), если в СВЧ диэлектрике преобладают внутренние потери, то произведение добротности ($Q = 1/\operatorname{tg}\delta$) на частоту будет постоянной величиной и эта зависимость выполняется во многих СВЧ диэлектриках. «Внутренние» потери в СВЧ диэлектриках можно рассчитать из данных дальней ИК спектроскопии [8—10]. Это обусловлено тем, что данные ИК спектроскопии менее чувствительны к технологии получения СВЧ диэлектриков. Величина $Q \cdot f$ для внутренних потерь является величиной постоянной в СВЧ диапазоне. Эти данные позволяют аппроксимировать уровень внутренних потерь в область сантиметровых и миллиметровых волн.

Непосредственное измерение диэлектрических потерь в сантиметровом и миллиметровом диапазонах позволяют определить сумму потерь состоящих из внутренних, связанных с природой материала и внешних потерь, связанных с технологией приготовления. Поэтому, измерение в инфракрасном и субмиллиметровом диапазоне позволяют определить, насколько совершенна технология приготовления СВЧ диэлектриков, и возможно ли уменьшить уровень диэлектрических потерь в сантиметровом и миллиметровом диапазоне волн, улучшая технологию приготовления. Технологию синтеза СВЧ диэлектриков, которая влияет на «внешние» потери, целесообразно усовершенствовать только в том случае, если внутренние потери малы.

В ряде работ [11, 12] проводились исследования с целью выяснения вопроса, могут ли «внутренние» потери быть определены исключительно из ИК спектроскопии, какая корреляция между потерями ($\operatorname{tg}\delta$), проницаемостью (ϵ) и размерами ионов. Исследования проводились на основе керамических композиций типа $\text{Ba}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$. Было показано, что потери, рассчитанные из уравнения (10.4), используя ИК спектроскопию, могут быть интерпретированы как самый низкий предел «внутренних» потерь. Потери, экстраполированные из данных ИК спектроскопии, используя уравнение (10.4), ниже, чем экстраполяция данных из микроскопической теории [13]. Это связано с тем, что константа затухания в уравнении (10.4) считается частотонезависимой. В то же время в микроскопической теории [13] учитывается частотная зависимость

константы затухания, что приводит к росту «внутренних» СВЧ потерь. Была обнаружена четкая корреляция между «внутренними» потерями и размером иона В' или значением толеранс фактора (t). Уменьшение толеранс фактора сопровождается увеличением затухания и диэлектрических потерь. Показано, что «внутренние» потери увеличиваются с ростом ε по закону $\text{tg}\delta \sim \varepsilon^2$.

Следует отметить, что на диэлектрические потери влияет упорядочение катионов. На примере $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ было показано, что упорядочение катионов в подрешетке В может значительно увеличить добротность ($Q = 1/\text{tg}\delta$). Для этого необходимо проводить после спекания керамики дополнительный отжиг при высокой температуре. Это объяснялось тем, что неупорядоченное расположение катионов в сложной подрешетке В можно рассматривать как отклонение от периодичности от идеальной решетки, что приводит к росту СВЧ потерь. Катионное упорядочение приводит к уменьшению потерь. В то же время в системах $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, легированных танталом и цирконием и $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$, когда ионы Zr замещаются ионами Sn, наблюдается увеличение добротности Q [14], при этом упорядочение подавляется по данным РФА [15]. Однако авторы [16] показали, что в этих системах сохраняется упорядочение катионов, только при этом уменьшается размер структурных доменов, в которых катионы упорядочены.

Подобные исследования были проведены для нестехиометрических материалов со структурой перовскита ($\text{Ba}(\text{Co}_{(1/3)-x}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{(1/3)-x}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}(\text{Mo}_{(1/3)-x}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-\delta}$), в которых возникают структурные домены с размером ~ 10 нм и в которой ионы подрешетки В упорядочены [17—19]. Это сопровождается повышением добротности по сравнению со стехиометрическими соединениями, в которых ионы в подрешетке В разупорядочены.

10.4. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (ТК ε)

При разработке высокодобротных термостабильных СВЧ диэлектриков наряду с низкими диэлектрическими потерями материалы должны

характеризоваться высокой термостабильностью диэлектрической проницаемости и иметь относительно высокие значения ε . Следует отметить, что известны параэлектрики (SrTiO_3 , CaTiO_3), которые характеризуются при комнатной температуре высокими значениями ε , относительно низкими потерями ($\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$), однако имеют низкую температурную стабильность ε ($\text{TK}\varepsilon \sim 10^{-3}—10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Это делает их непригодными для индивидуального использования в качестве высокочастотных термостабильных СВЧ диэлектриков.

Исходя из уравнения Клаузиуса–Моссоти были получены выражения для $\text{TK}\varepsilon$ [5]:

$$\text{TK}\varepsilon = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)\varepsilon_\infty}{\varepsilon_r} \left[\frac{v}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial v} \right)_T \alpha \ell + \frac{1}{3\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha \ell \right] \quad (10.5)$$

Температурный коэффициент частоты определяют из соотношения:

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\varepsilon}{2} \quad (10.6)$$

где τ_ε — температурный коэффициент диэлектрической проницаемости; α_L — температурный коэффициент линейного расширения диэлектрического материала.

Уравнение (10.6) справедливо для случая, когда электромагнитная энергия полностью концентрируется в диэлектрическом резонаторе. Часто линейный коэффициент расширения, диэлектрического материала значительно меньше величины τ_f . В этом случае измеряют резонансную частоту при двух различных температурах (T_1 и T_2) и величину τ_f определяют как

$$\tau_f = \frac{f_{T_2} - f_{T_1}}{f_{T_1}(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta f}{f_{T_1} \Delta T}$$

Следует подчеркнуть, что в уравнении (10.5) поляризуемость равна сумме поляризуемости всех атомов в элементарной ячейке с объемом V , только если все атомы в структуре имеют кубическое окружение. Это реализуется в щелочно-галогенных кристаллах, но не подходит к сложным структурам. Дополнительные дипольные поля которые возникают в сложных структурах,

можно учесть в эффективной поляризуемости [20], и в этом случае уравнение Клаузиуса-Моссоти и уравнение (10.5) можно использовать для анализа. В случае структуры перовскита, например, эффективную поляризуемость α получают добавлением ионной поляризуемости $\Delta\alpha^i$ к электронной и ионной поляризуемостям всех атомов в элементарной ячейке. Эта дополнительная поляризуемость $\Delta\alpha^i$ вызвана особенностями структуры и пропорциональна $-\alpha^i\Delta\alpha^i$ в уравнении (10.5).

На рис. 10.2 расположено ряд материалов в координатах ТК ϵ (ордината) и ϵ_r (абсцисса). Большие положительные значения ТК ϵ , которые наблюдаются в двухатомных щелочных галогенах, очевидно вызвано ростом ионной поляризуемости α_i и большим термическим расширением α_l в них. Второе слагаемое в уравнении (10.5), которое связано с ангармонической частью потенциала решетки, достаточно мало. С уменьшением ионности оба члена $\partial\alpha^i/\partial V$ и α_l уменьшаются, что ведет к уменьшению величины ТК ϵ (неорганические ионные кристаллы). В материалах с более сложной структурой дополнительная ионная поляризуемость $\Delta\alpha^i$ не только приводит к росту ϵ_r , но также смещает ТК ϵ в отрицательную область. Сильная электронная поляризуемость и $\Delta\alpha^i$ приводят к смягчению моды решетки. В этом случае ангармонический вклад $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_v$ увеличивается, делая величину ТК ϵ еще более отрицательной. Снижение величины ТК ϵ с ростом ϵ (рис. 10.2) согласуется с поведением параэлектриков (сегнетоэлектрики выше температуры Кюри), которые имеют низкую температурную стабильность ϵ .

Для технических применений необходимы материалы, свойства которых отличаются от параэлектриков (необходима более высокая термостабильность свойств). К таким материалам относятся LaAlO_3 , SrZrO_3 и разрабатываемая СВЧ керамика. Эти отклонения связаны с наличием несегнетоэлектрических структурных фазовых переходов [5], которые сопровождаются вращением кислородных октаэдров в этих материалах. Например, два структурных фазовых перехода были обнаружены в системе $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [21]. Для

составов, содержащих высокую концентрацию Ва и/или при высокой температуре, материалы имеют кубическую структуру. С понижением температуры или концентрации Ва наблюдается первое изменение структуры, связанное с наклоном кислородных октаэдров, что сопровождается появлением сегнетоэлектрических доменов. После этого следует второй переход, при котором возникает фаза поворота и антипараллельный сдвиг. При этом величина ТК ϵ изменяется от отрицательных значений в кубической фазе до значений близких к нулю во второй фазе и до позитивных значений в третьей фазе. Эти результаты подтверждают гипотезу, что отклонение от параэлектрического поведения объясняется наличием структурных переходов. Подобные результаты были получены в системе $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Mo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [22, 23].

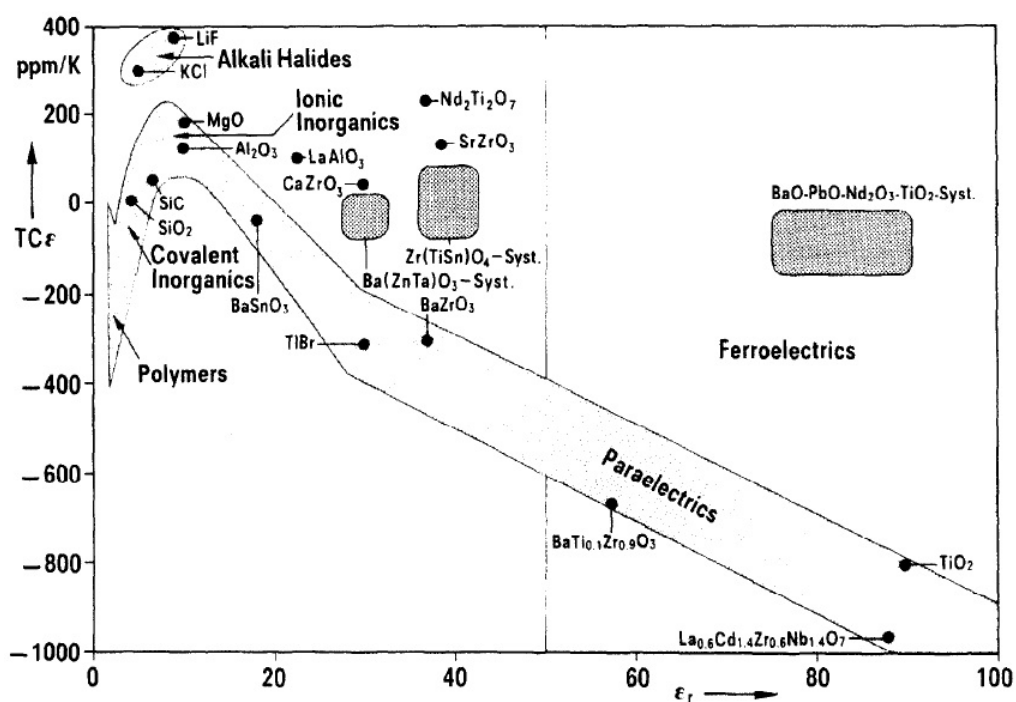


Рис. 10.2. Высокодобротные СВЧ диэлектрики, расположенные в координатах ТК ϵ (ордината) и ϵ_r (абсцисса) [23].

Вероятно, что подобные структурные переходы возникают в барий лантановидных титанатах $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (глава 6), которые сопровождаются размытыми максимумами на зависимостях $\epsilon(T)$ в СВЧ диапазоне в ряду $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$. Особенностью этих переходов является то, что при этом уровень СВЧ потерь остается низким (в отличие от сегнетоэлектрических переходов),

хотя знак ТК ϵ изменяется. Это позволяет разработать термостабильные высокочастотные СВЧ диэлектрики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко. – К. : Вища школа, 1972. – 315 с.
2. Белоус А. Г. Диэлектрические спектры перовскитов $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ / А. Г. Белоус, В. И. Бутко, Г. Н. Новицкая [и др.] // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27, № 7. – С. 2013–2016.
3. Давыдов А. С. Теория твердого тела. / А. С. Давыдов. – М. : Наука, 1976. – 636 с.
4. Gurevich V. L. Intrinsic dielectric loss in crystal: low temperatures / V. L. Gurevich, A. K. Tagantsev // Sov. Phys. LETP. – 1986. – V. 64, N 1. – P. 142–151.
5. Wersing W. High frequency ceramic dielectrics and their applications for microwave components / W. Wersing // Electroceramics, B. C. H. Steele (Ed.), Elsevier Applied Sciences. – 1991. – P. 67–119.
6. Рез И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М. : «Радио и связь», 1989. – 287 с.
7. Gervais F. Temperature dependence of transverse- and longitudinal-optic modes in TiO_2 (rutile) / F. Gervais, B. Piriou // Phys. Rev. B. – 1974. – V. 10, N 4. – P. 1642–1654.
8. Kudesia R. Microwave characteristics and far-infrared reflection spectra of zirconium tin titanate dielectrics / R. Kudesia, A. E. McHale, R. A. Condrate [et al.] // J. Mater. Sci. – 1993. – V. 28, N 20. – P. 5569–5575.
9. Fukuda K. Far-infrared reflection spectra of dielectric ceramics for microwave applications / K. Fukuda, R. Kitoh, I. Awai // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77, N 1. – P. 149–154.

10. Scholler M. Sol-gel synthesis of advanced microwave ceramics and their dielectric properties / M. Scholler, W. Wersing // European Mater. Res. Soc. Monographs Euro-gel. – 1992. – P. 255–263.
11. Zurmühlen R. Structure of $\text{Ba}(\text{Y}^{+3}_{1/2}\text{Ta}^{+5}_{1/2})\text{O}_3$ and its dielectric properties in the range 10^2 – 10^{14} Hz, 20–600 K / R. Zurmühlen, E. Colla, D. C. Dube [et al.] // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 76, N 10. – P. 5864–5873.
12. Zurmühlen R. Dielectric spectroscopy of $\text{Ba}(\text{B}_{1/2}'\text{B}_{1/2}')\text{O}_3$ complex perovskite ceramics: Correlations between ionic parameters and microwave dielectric properties. I. Infrared reflectivity study (10^{12} – 10^{14} Hz) / R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba [et al.] // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 77, N 10. – P. 5341–5350.
13. Gurevich G. L. Intrinsic dielectric loss in crystals / G. L. Gurevich, A. K. Tagantsev // Adv. Phys. – 1991. – V. 40, N 6. – P. 719–767.
14. Wolfram W. Existence range, structural and dielectric properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{O}_4$ ceramics ($x+y+z=2$) / W. Wolfram, H. E. Gobel // Mater. Res. Bull. – 1981. – V. 16, N 11. – P. 1455–1463.
15. Christofferson R. Effect of Sn substitution on cation ordering in $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$ microwave dielectric ceramics / R. Christofferson, P. K. Davies, X. Wei [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77, N 6. – P. 1441–1450.
16. Davies P. K. Influence of internal interfaces on the dielectric properties of ceramic dielectric resonators / P. K. Davies // Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – V. 357. – P. 351–361.
17. Ovchar O. A-site deficient perovskites $\text{Ba}(\text{M}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: microstructural attributes for a high quality factor / O. Ovchar, D. Durylin, A. Belous [et al.] // Mater. Sci.-Poland. – 2011. – V. 29, N 1. – P. 56–62.
18. Belous A. G. Microwave dielectrics based on complex oxide systems / A. G. Belous // Dielectric materials, Chapter 6. – 2012. – P. 113–152.
19. Belous A. G. Microwave quality factor of cation-deficient perovskites $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / A. G. Belous, O. V. Ovchar, B. Jancar [et al.] // Ferroelectrics. – 2012. – V. 435, N 1. – P. 166–175.

20. Heywang W. Zur wirksamen Feldstärke im kubischen Gitter / W. Heywang // Zeitschrift Naturforschung Teil A. – 1951. – V. 6. – P. 219–220.
21. Colla E. L. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity / E. L. Colla, I. M. Reaney, N. Setter // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 74, N 5. – P. 3414–3425.
22. Sugiyama M. Anomaly of dielectric constant of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution and its relation to structural change / M. Sugiyama, T. Nagai // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. – 1993. – V. 32, N 9B. – P. 4360–4363.
23. Wersing W. Microwave ceramics for resonators and filters / W. Wersing // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 1996. – V. 1, N 5. – P. 715–731.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ КЕРАМИКИ

Сверхвысокочастотные диэлектрики часто применяются в СВЧ микроэлектронике в виде диэлектрических резонаторов и диэлектрических подложек для гибридных схем СВЧ. Диэлектрические резонаторы являются важными компонентами при создании СВЧ генераторов, различных частотно-избирательных устройств, применение которых существенно снижает стоимость, массогабаритные показатели и понижают потребление энергии различной аппаратуры. К частотно-избирательным устройствам относятся частотные фильтры нижних частот, фильтры верхних частот, полосно-пропускающие и полосно-заграждающие фильтры, а также фильтры гармоник. Они предназначены для подавления одних частотных составляющих сложного сигнала и обеспечения хорошей передачи других. Фильтры используют для разделения частот в двухканальных (дуплексеры) и многоканальных (мультиплексеры) разделительных устройствах. Дуплексеры и мультиплексеры применяют также для суммирования сигналов различных частот. На основе фильтров создаются также устройства для одновременной работы на одну антенну передатчика и приемника, настроенных на различные устройства. Такие устройства называются дуплексерами, поскольку они обеспечивают дуплексную работу аппаратуры связи. Дуплексеры и мультиплексеры на основе частотных фильтров объединяют в один класс частотно-разделительных устройств (ЧРУ). Под частотно-избирательными устройствами на диэлектрических резонаторах (ДР) понимают широкий класс устройств СВЧ диапазона, включающий в себя СВЧ фильтры и ЧРУ, выполненные на основе диэлектрического резонатора [1].

Устройства СВЧ на ДР по совокупности габаритных параметров и электрических характеристик занимают промежуточное положение между устройствами на полых металлических волноводах и коаксиальных линиях и

гибридно-интегральными устройствами на микрополосковых линиях (МПЛ). По габаритам они меньше первых, но больше вторых, а по электрическим характеристикам они лучше вторых, но хуже первых. Сравнительно небольшой выигрыш ДР в габаритах по сравнению с традиционными полыми волноводами и коаксиальными системами объясняется тем, что устройства на ДР требуют экранировки, что увеличивает их габариты. Несмотря на это, частотные полосно-пропускающие фильтры на ДР имеют наилучшие показатели качества (наименьший габаритный индекс потерь) [1].

В зависимости от частотного диапазона используют различные типы диэлектрических резонаторов. На относительно низких частотах (0,5—2 ГГц) часто применяют линейные (четвертьволновые) резонаторы. Они изготавливаются в виде либо микроволновых линий на/или между подложками СВЧ диэлектрика или в виде коаксиальных линий (рис. 11.1, а), работающих на ТЕМ волнах. Недостатком последних является то, что их добротность ограничена низкими значениями из-за их малых размеров и потерь в металлических электродах. Подобные ограничения наблюдаются в объемных резонаторах, которые заполнены диэлектрическим материалом.

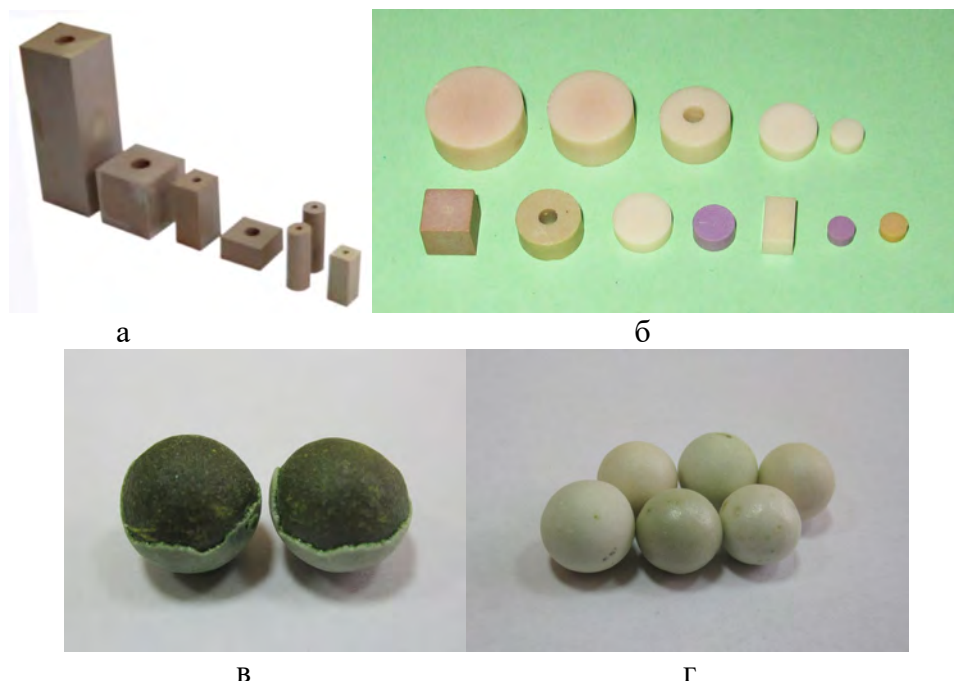


Рис. 11.1. а — коаксиальные диэлектрические резонаторы, б — открытые диэлектрические резонаторы, в — двухслойные сферические резонаторы, г — однослойные сферические резонаторы.

Для частот, превышающих 5 ГГц, используют открытые диэлектрические резонаторы, часто в виде шайб (рис. 11.1, б), работающих на $TE_{01\delta}$ типе волн. В этом случае металлические электроды не нужны и добротность диэлектрического резонатора ограничена только потерями в диэлектрике ($Q = 1/\operatorname{tg}\delta$). Однако, в этом случае, диэлектрический резонатор необходимо помещать в металлический корпус, чтобы исключить потери на излучение. Следует отметить, что открытые диэлектрические резонаторы с высоким значением добротности могут применяться и на более низких частотах, например на 1 ГГц. Такие применения могут быть в базовых станциях мобильной связи, хотя следует отметить, что открытые диэлектрические резонаторы в этом диапазоне имеют большие размеры ($d = 50$ мм).

Открытые диэлектрические резонаторы, работающие на $TE_{01\delta}$ типе волн, имеют очень малые размеры на частотах выше 30 ГГц, что затрудняет их использование. Однако, они могут работать на частотах выше 30 ГГц за счет использования нетрадиционного режима возбуждения волн, а именно режима “шепчущих галерей”.

Величина добротности диэлектрических резонаторов, использующих низкие типы колебаний, достигает значений $Q_0 = 2000—20000$, что часто превышает добротность полых резонаторов. Для сравнения отметим, что добротность резонаторов на моде “шепчущих галерей” из сапфира, охлажденных до температур жидкого гелия, на высших типах колебаний равна $Q_0 = 10^6$.

11.1. Диэлектрические резонаторы.

СВЧ диэлектрический резонатор представляет собой образец определенной формы из диэлектрика, который характеризуется низкими

диэлектрическими потерями в СВЧ диапазоне ($\operatorname{tg}\delta \sim 10^{-3}—10^{-4}$), относительно высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 10$) и высокой термостабильностью электрофизических свойств ($\operatorname{TKE} \sim 10^{-6}$ ppm/K). В диэлектрическом резонаторе происходит резонансное рассеяние падающей на него электромагнитной волны СВЧ. Форма и размеры диэлектрического резонатора определяется частотным диапазоном, в котором он должен работать, величиной диэлектрической проницаемости и модой колебания, которая будет в нем возбуждаться.

Диэлектрический резонанс возникает при взаимодействии электромагнитной волны с ограниченным диэлектрическим телом и связан с краевыми условиями на границе диэлектрического тела с диэлектрической проницаемостью ϵ_c , меньшей чем ϵ_q . В основе их лежит процесс рассеяния первичной электромагнитной волны, падающей на диэлектрик, и ее суперпозицией с полем вторичной волны, образующейся в результате колебаний свободных и связанных зарядов в диэлектрике под действием первичных волн. В формировании резонансных явлений в диэлектрическом поле могут участвовать и металлическое окружение (экранирующее) поверхности для обеспечения направленного распространения энергии, переизлученной ДР. Частотный спектр рассеяния электромагнитных волн диэлектрическим телом содержит три области: низкочастотная область, область резонансного рассеяния и высокочастотная область. Низкочастотная область описывается релеевской теорией рассеяния. Длина волны в диэлектрике в этом случае много больше размеров тела ($\lambda_q \gg a$). Высокочастотная область описывается геометрической оптикой. В этой области длина волны в диэлектрике λ_q меньше размеров тела a ($\lambda_q \ll a$). В области резонансного рассеяния длина волны в диэлектрике сравнима с размерами диэлектрического тела ($\lambda_q \approx a$). В этой области на определенных частотах становится возможным совпадение по фазе первичной и вторичной волн, приводящее к резонансному возрастанию поля рассеянной волны.

Резонансные явления возможны и в высокочастотной области: объемный, за счет отражений волны внутри диэлектрического тела от границы; поверхностный — в результате наложений поверхностных волн, образующихся на границе диэлектрического тела и распространяющихся вдоль этой границы.

При резонансном рассеянии энергия, излучаемая в окружающее пространство, меньше, чем энергия, запасаемая в теле резонатора за период колебаний. Это приводит к возрастанию запасенной энергии внутри тела и в его непосредственной близости, а также к увеличению интенсивности рассеянной волны на резонансной частоте.

ДР можно разделить по типам колебаний с объемным резонансом в диэлектрическом теле и с резонансом поверхностных волн, называемых волнами “шепчущих галерей”. Энергия объемных колебаний больше концентрируется в объеме диэлектрического тела, а поверхностных – вблизи поверхности (в основном с внутренней ее стороны). Основным преимуществом ДР с поверхностными (азимутальными) колебаниями является получение на них более высокой собственной добротности.

Методики решения задачи о собственных колебаниях диэлектрических резонаторов приведены в [1].

Наибольшее применение в фильтрах получили ДР в форме диска (цилиндра) с основным H_{011} типом колебаний. При выборе размеров таких ДР следует учитывать два противоречивых обстоятельства. С одной стороны, уменьшение соотношения $L/2a$ (L — толщина, a — радиус резонатора) увеличивает разность между основным и следующим за ним типом колебаний. С другой стороны, оно приводит к увеличению внешнего поля ДР, потерь на излучение и, следовательно, большему влиянию резонатора, что не желательно.

Металлический экран устраняет излучение электромагнитных волн, являться корпусом фильтра и исключает внеполосную передачу энергии между входом и выходом фильтра, что достигается соответствующим выбором его поперечных размеров.

Комплексную проницаемость СВЧ диэлектриков в зависимости от угловой частоты можно представить в виде суперпозиции электронной и ионной поляризации:

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\omega_T^2 (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))}{\omega_T^2 - \omega^2 - j\chi\omega}, \quad (11.1)$$

где ω_T и χ - резонансная частота и константа затухания инфракрасной активной моды колебания решетки; $\varepsilon(\infty)$ – проницаемость, связанная с электронной поляризацией.

При условии $\omega^2 \ll \omega_T^2$, что соответствует сантиметровому и миллиметровому диапазону частот, уравнение (11.1) принимает вид:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty) = \varepsilon'(0) - \varepsilon(\infty) \quad (11.2)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{\chi}{\omega_T^2} \omega \quad (11.3)$$

Таким образом, диэлектрическая постоянная не зависит от частоты, а $\operatorname{tg}\delta$ пропорционально увеличивается с частотой в диапазоне 10^9 — 10^{10} ГГц.

В табл. 11.1 представлены материалы для диэлектрических резонаторов [2], которые разработаны фирмой Murata (Япония), где ε_r – диэлектрическая проницаемость, $Q = 1/\operatorname{tg}\delta$. Величины $Q \cdot f$ не зависят от частоты, поэтому ее часто приводят вместо Q или $\operatorname{tg}\delta$.

Таблица 11.1. **Microwave properties of dielectric resonator materials** [Помилка! Закладку не визначено.].

Материал	ε_r	$Q \cdot f$, ГГц	τ_f , ppm/°C
MgTiO ₃ –CaTiO ₃	21	56000	0—6
Ba(Sn,Mg,Ta)O ₃	24	240000	0—6
Ba(Mg,Ta,Sb)O ₃	24	350000	0—6
Ba(Zr,Zn,Ta)O ₃	30	180000	0—6
BaTi ₉ O ₂₀	38	55000	4
(Zr,Sn)TiO ₄	38	60000	0—6
CaTiO ₃ –NdAlO ₃	43	47000	0—6
Ba(Sm,Nd) ₂ Ti ₄ O ₁₂	80	10000	0—6
(Ba,Pb)Nd ₂ Ti ₄ O ₁₂	92	5000	0—6
(Ba,Pb)(Nd,Bi) ₂ Ti ₄ O ₁₂	110	8500	0—6

На рис. 11.2 показана частная зависимость $\tan \delta$ от 1 до 35 ГГц некоторых материалов, приведенных в табл. 11.1.

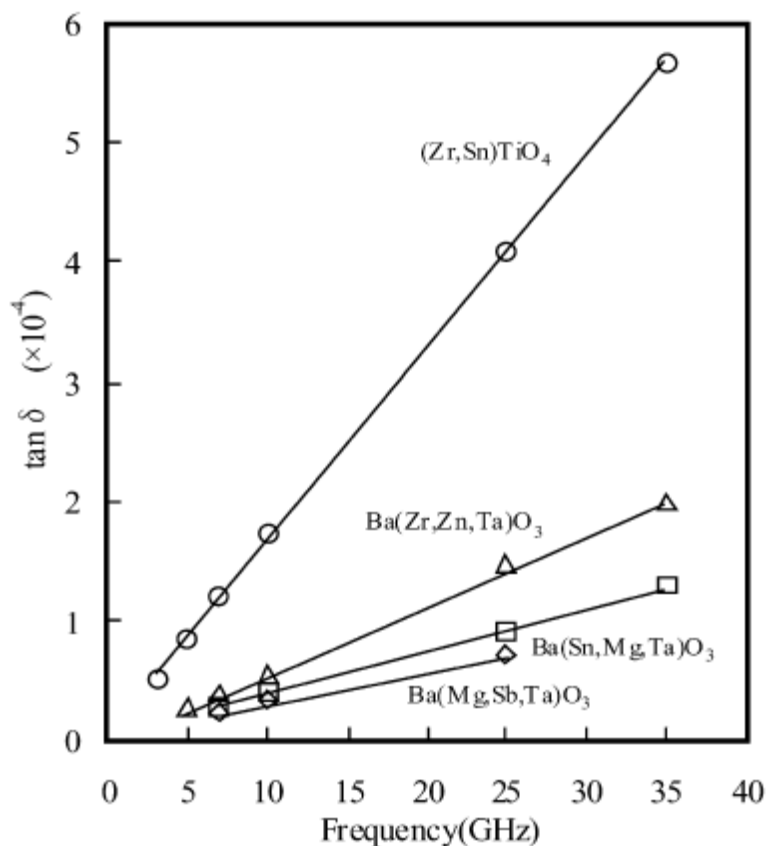


Рис. 11.2. Частотная зависимость $\tan \delta$ от 1 до 35 ГГц [2].

Как следует из уравнения (11.2), $\tan \delta$ растет пропорционально ω . Для измерения от 1 до 10 ГГц использовали метод, основанный на $TE_{01\delta}$ моде колебания [3, 4], от 10 до 35 ГГц использовали неизлучающий диэлектрический волновод метод [5].

Температурный коэффициент резонансной частоты можно представить в виде $\tau_f = -\frac{1}{2}\tau_\epsilon - \alpha$, где $\tau_\epsilon = \text{ТК}\epsilon$, α — коэффициент линейного температурного расширения материала.

На рис. 11.3 показана температурная зависимость частоты и $\tan \delta$.

На рис. 11.4 показаны три типа диэлектрических резонаторов, которые наиболее часто применяются.

Четвертьволновые диэлектрические резонаторы, работающие на ТЕМ моде колебания применяются в относительно низком диапазоне волн (0,5—3 ГГц). Этот режим позволяет значительно сократить размеры резонатора.

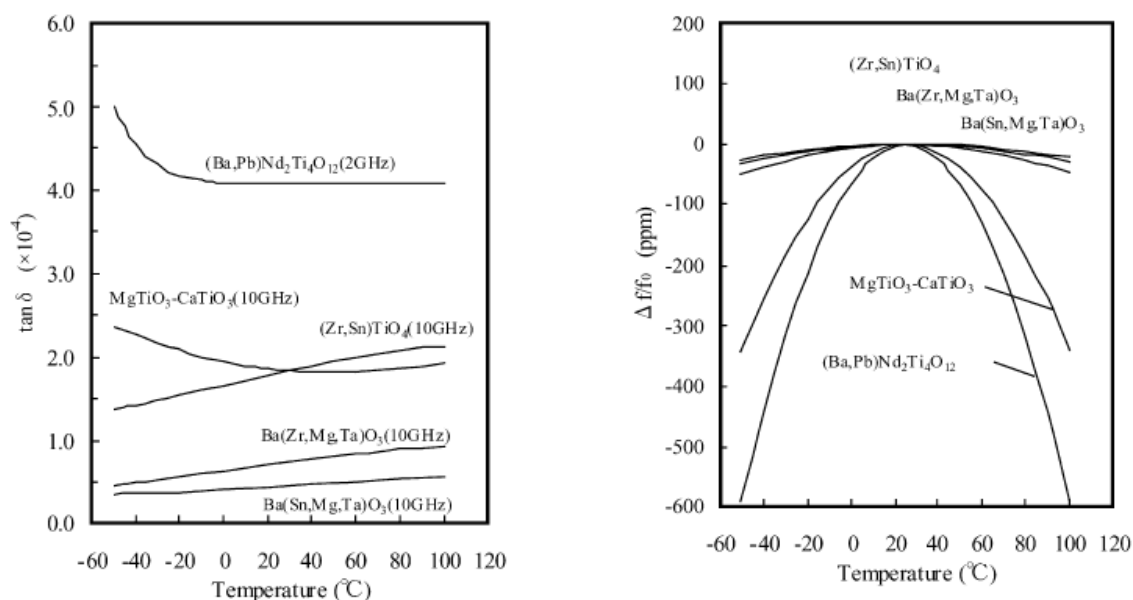


Рис. 11.3. Температурная зависимость резонансной частоты и $\text{tg}\delta$ [2].

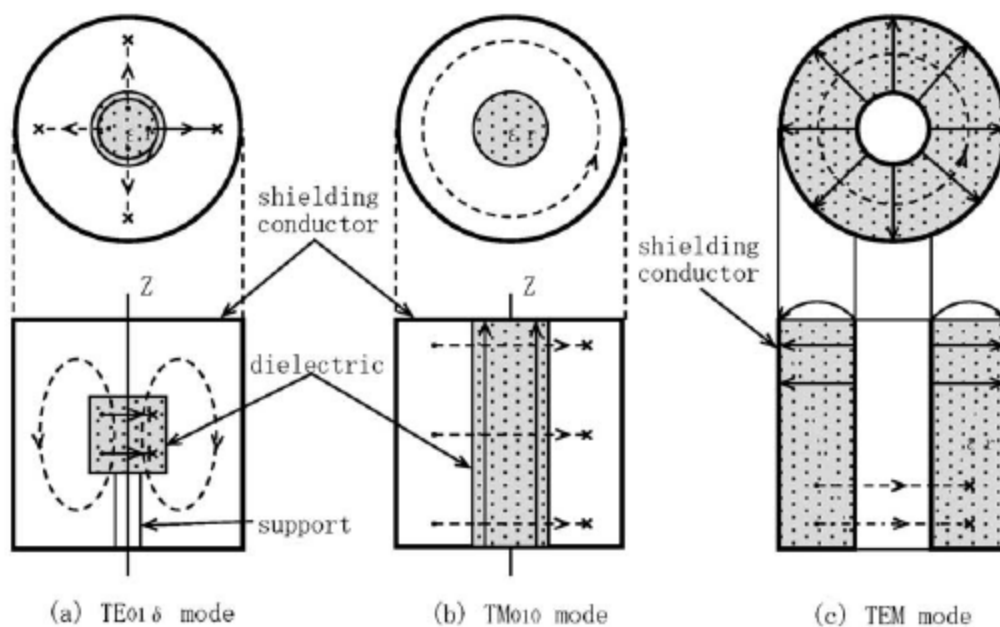


Рис. 11.4. Три главных моды для диэлектрических резонаторов [2].

Использование диэлектрического резонатора работающего на $TM_{01\delta}$ моде колебания позволяет получить средние уровни добротности и уменьшить размеры резонатора меньше чем в случае TEM моды, но сильнее по сравнению с $TE_{01\delta}$ модой.

Использование диэлектрического резонатора работающего на $TE_{01\delta}$ моде колебания позволяет получить высокое значение ненагруженной добротности.

На рис. 11.5 показаны магнитный поток и распределение полей в цилиндрическом резонаторе для моды колебания $TE_{01\delta}$.

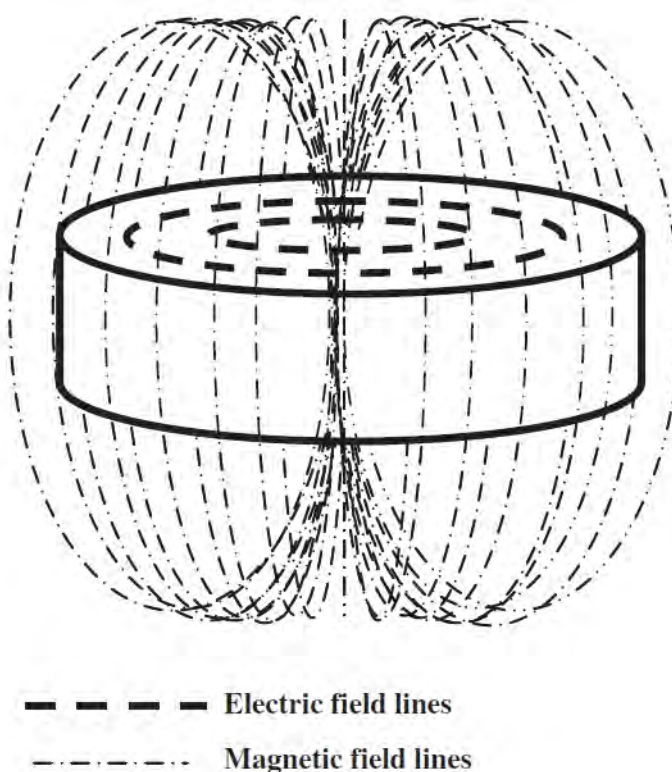


Рис. 11.5. Взаимодействие электрических и магнитных силовых линий с цилиндрическим керамическим резонатором [6].

Как видно на рис. 11.5 поле достигает наружной стороны диэлектрического резонатора, что описывается индексом $\delta < 1$. С одной стороны это является положительно, поскольку позволяет легко устанавливать связь между диэлектрическими резонаторами (например, в радиофильтрах) или использовать диэлектрический резонатор в качестве антенны. С другой стороны, это является недостатком, поскольку в этом случае необходимо использовать защитный металлический корпус (экран). Если экран находится

на расстоянии больше половины диаметра резонатора, то потерями электромагнитной энергии в экране можно пренебречь и, в этом случае, экран слабо влияет на резонансную частоту диэлектрического резонатора. Влияние экранирования на резонансную частоту обычно используют для настройки ДР с помощью винта настройки. Для диэлектрического резонатора TE_{018} в виде цилиндра, когда его длина равна его диаметру ($L = D$), резонансные частоты различных мод слабо зависят от длины резонатора. С уменьшением отношения L/D резонансная частота резонатора постепенно увеличивается. При соотношении $L/D \approx 0,4$ разность между резонансными частотами основной моды H_{018} и следующей более высокой моды максимальна. Поэтому на практике обычно используют диэлектрические резонаторы, в которых $L/D = 0,4$. Это позволяет уменьшить влияние высших мод колебания на основную моду. С целью увеличения разности между резонансными частотами основной моды H_{018} и следующей более высокой моды используют отверстие в центре диэлектрического резонатора цилиндрической формы. Это объясняется тем, что такое отверстие практически не влияет на распределение поля для моды H_{018} , поскольку электрическое поле в центре резонатора равно нулю. В тоже время такое отверстие сильно влияет на распределение поля следующей более высокой моды колебания. Это позволяет увеличить отношение резонансных частот мод от 1,25 до 1,35.

11.1.1. Мода “шепчущих галерей” в диэлектрическом резонаторе.

Применение диэлектрических резонаторов в миллиметровом диапазоне (> 30 ГГц), которые используют TE_{018} моду, ограничено. Это объясняется тем, что размеры диэлектрического резонатора становятся слишком малыми. Поэтому их сложно как использовать, так и работать с ними. Поэтому на частоте выше 30 ГГц целесообразно применять диэлектрические резонаторы, которые используют моды “шепчущих галерей”. В этом случае диэлектрический резонатор имеет относительно большие размеры. Кроме того,

при использовании мод “шепчущих галерей” хорошо подавляются ненужные (паразитные) моды колебаний.

Сам термин “шепчущие галереи” скорее относится к области строительной акустики, и связан с тем, что звук в помещениях иногда распространяется не по кратчайшему пути, а вдоль вогнутых стен или куполов. Соответствующий физический эффект, состоящий в распространении волн вблизи изогнутых границ раздела двух фаз, известен и в других волновых процессах, например, распространении электромагнитных волн.

Режим “шепчущих галерей” включает бегущие волны, которые двигаются по вогнутой стороне цилиндрических границ резонатора (рис. 11.6).

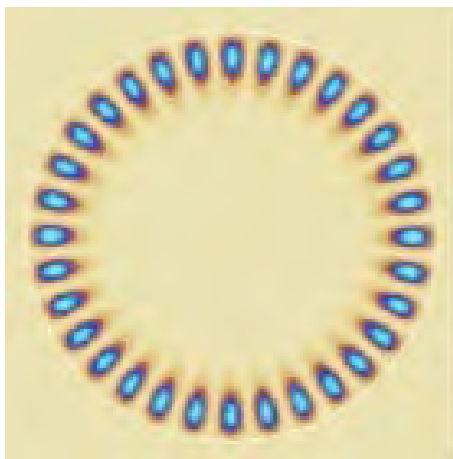


Рис. 11.6. Распределение бегущих волн в цилиндрическом резонаторе в режиме “шепчущих галерей”.

Рассматриваются различные типы диэлектрических резонаторов, работающих на моде “шепчущих галерей”. Например, используют диэлектрический резонатор в виде тонкого диска с диаметром намного большим, чем его высота [7], в виде кольца [8].

Моды “шепчущих галерей” характеризуются рядом особенностей, что обуславливает их применение. Во-вторых, это большие добротности диэлектрических резонаторов, работающих на моде “шепчущих галерей”. Другой важной особенностью моды “шепчущих галерей” является небольшой объем, реально занимаемый полем, по сравнению с объемом диэлектрического резонатора [9]. Поле моды расположено в приповерхностном слое малой

толщины. Поэтому моды “шепчущих галерей” используются там, где необходимы высокодобротные резонансные устройства или устройства, эффективно концентрирующие электромагнитную энергию.

Добротность обычного диэлектрического резонатора, работающего на моде “шепчущих галерей”, ограничена только потерями в диэлектрике и не может превышать $1/\operatorname{tg}\delta$. В реальных устройствах ухудшение функциональных показателей диэлектрических резонаторов, работающих на моде “шепчущих галерей” может произойти за счет внешних воздействий. Один из путей уменьшения этого влияния является экранирование диэлектрического резонатора, с этой целью авторами [10] проводились исследования колебаний в слоистом изотропном сферическом резонаторе, состоящем из трех областей: диэлектрического шара, зазора и металлической оболочки конечной толщины.

Авторами [11] был предложен особый класс диэлектрических резонаторов, добротность (Q) которых значительно (в 23 раза) превышает значение $1/\operatorname{tg}\delta$. Такие резонаторы состоят из керамического диска, окруженного кольцом или несколькими трубками, которые также могут быть окружены коаксиальным металлическим экраном [12]. Идея использования таких структур связана с ограничением значительного количества энергии в неимеющем потерь воздушном зазоре между коаксиальными диэлектрическими слоями. Внешний металлический экран устраняет радиационные потери и уменьшает общий размер резонатора.

Высокая добротность диэлектрического резонатора на колебаниях “шепчущих галерей” является определяющей при применении их в широком диапазоне длин волн.: от миллиметрового до оптического [13—15].

Наконец, для того чтобы использовать моды “шепчущих галерей” для изготовления частотных фильтров, важно понимать характеристики связи между спаренными индивидуальными резонаторами. Обычно два диска или кольца связывают, располагая их в каскад (включая последовательно), или бок о бок. Авторами [16] была предложена и исследована новая конфигурация, в которой керамический диск был помещен в кольцо с образованием

эксцентричной структуры. Показано хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами.

11.1.2. Резонаторы с электронной перестройкой частоты.

Для практических применений часто нужны диэлектрические резонаторы, в которых возможна перестройка частоты. Известно, что диэлектрические резонаторы на основе высокочастотных термостабильных диэлектриков такими свойствами не обладают. Поэтому в настоящее время ведутся исследования в различных направлениях с целью создания диэлектрических резонаторов с электронной перестройкой частоты. Известны несколько типов электрически перестраиваемых по частоте ДР, отличающихся способами воздействия на свойства материалов и непосредственно на СВЧ поле резонаторов. Перестройку частоты в ДР можно выполнить следующими способами: 1) изменением диэлектрической проницаемости (ϵ_q) диэлектрика за счет изменения напряженности приложенного к нему электрического поля; 2) включением в ДР электрически перестраиваемого ферритового щелевого резонатора или резонатора на сосредоточенных элементах (причем ДР и перестраиваемый резонаторы находятся в пересвязанном режиме; использованием для; 3) использованием для ДР керамики, у которой ϵ_q температурно зависима. В этом случае изменение температуры ДР, например, с помощью батареи термоэлектрических элементов Пелтье вызывает изменение резонансной частоты; 4) включением во внешнее поле резонатора пьезокерамической пластины с укрепленным на ней перестраивающим элементом; 5) включение в ДР вариконда, т.е. электрически управляемой емкости; 6) включением ферритового нерезонансного вкладыша, магнитная проницаемость которого изменяется управляющим внешним магнитным полем. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому, исследования в этом направлении нужно проводить.

11.2. Фильтры на диэлектрических резонаторах.

Высокая добротность диэлектрических резонаторов делает возможным реализацию на их основе различных СВЧ фильтров с узкой шириной полосы, крупными склонами и низкими вносимыми потерями. Высокодобротные ДР используются в фильтрующих структурах с 1968 года [17]. До настоящего времени были разработаны различные конструкции радиофильтров: полосно-пропускающие фильтры, частотно-разделительные устройства. В полосно-пропускающих фильтрах ДР могут соосно располагаться в круглом запердельном экране или с планарным расположением ДР. Работа полосно-пропускающих фильтров на ДР основана на двух явлениях: резонансного отражения энергии электромагнитной волны, распространяющегося в линии передачи, в которую ДР включен в качестве резонансной неоднородности, и резонансной передачи энергии электромагнитного поля, ответвляемого из линии передачи через ДР в поглощаемую нагрузку. Основная задача частотно-разделительных устройств (дуплексер, диплексер, мультиплексор) разделять из одного или объединять в один канал сигнал, различающийся по частоте. Они могут быть реализованы как непосредственно на ДР, так и в совокупности с ферритовыми развязывающими устройствами (циркуляторами, вентилями).

Методы расчета различных типов фильтров на диэлектрических резонаторах, их конструкция, способы настройки описаны авторами [1].

Электрическая связь между диэлектрическими резонаторами достигается различными методами, включая индуктивные окна, винты настройки [1, 13].

Одним из недостатков СВЧ фильтров на диэлектрических резонаторах – это необходимость использования металлического корпуса, что существенно увеличивает их размеры, особенно для средних и низких частот (рис. 11.7).

С целью уменьшения этого недостатка Wakino с сотрудниками были разработаны различные методы [18]. Эти методы включали многократное повторение использования пространства, использование дополнительных

энергетических резонаторов; технику мало-энергонакопительных фильтров, используя поперечные фильтры; уменьшение размеров резонаторов с помощью

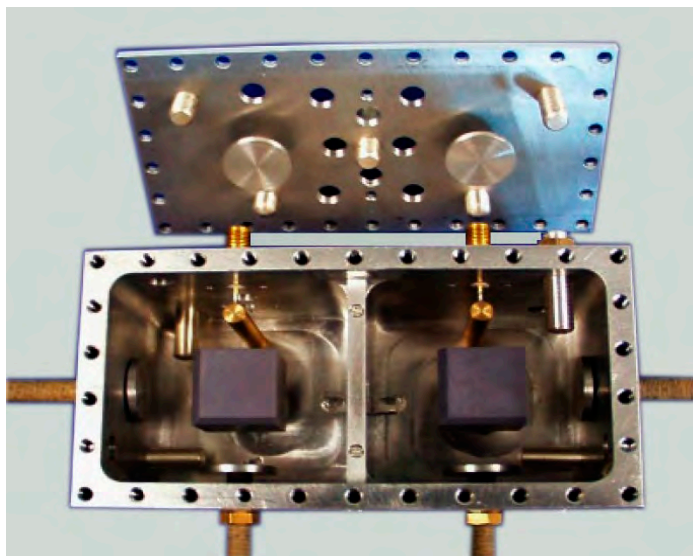


Рис. 11.7. Радиофильтр на открытых резонаторах в корпусе, покрытом серебром [6].

зеркальной изображающей техники. Также были разработаны специальные конструкции пассивных двухмодовых [19] и активных [20] фильтров, а также фильтров со смешанными модами [21].

11.2.1. Фильтры на коаксиальных линейных резонаторах

Сегодня, среди различных резонаторов с высокой ϵ , коаксиальные линейные резонаторы по прежнему широко применяются для стабилизации генераторов, и для частотно-полосовых фильтров, в диапазоне частот 400 МГц—2,5 ГГц (используются для различной беспроводной связи, например, беспроводные телефонные и мобильные телефонные системы) [22]. Тем не менее, для промежуточных фильтров, где применяется малая мощность и для фильтров при не слишком высоких частотах (~ 900 МГц), фильтры на поверхностно акустических волнах (ПАВ) сильно конкурируют с фильтрами на линейных коаксиальных резонаторах (CLR) из-за их меньших размеров [22].

Линейные коаксиальные резонаторы на основе диэлектриков с высокой $\epsilon > 90$ могут быть с успехом использоваться в частотно полосовых фильтрах в приемной и передающей ветвях, а также в дуплексерных фильтрах со стороны антенны для развязки передающей и приемной полос,. Тем не менее, размер коаксиального резонатора зависит не только от ϵ , но и от ненагруженной добротности, которая должна быть высокой, чтобы свести к минимуму вносимые потери фильтра. Добротность резонатора зависит от $\text{tg}\delta$ материала, от внешнего диаметра D резонаторов (или их поперечного сечения), отношения внешнего (D) и внутреннего (d) диаметров (теоретический оптимум $D/d = 3,6$), толщина (глубина) и проводимость электродов. В последнее время значительные усилия направлены на улучшение проводимости электродов, с помощью химического Cu-гальванического метода [23], разрабатываются новые коаксиальные структуры, также как ступенчатое сопротивление резонаторов и двойные коаксиальные структуры [24], что дало возможность дальнейшей микроминиатюризации без уменьшения добротности.

Обычно фильтры на коаксиальных диэлектрических резонаторах часто разрабатывают из единичных резонаторов, связанных через отверстие [25], т. е. отверстие или окно со следами металлизации (рис. 11.8).

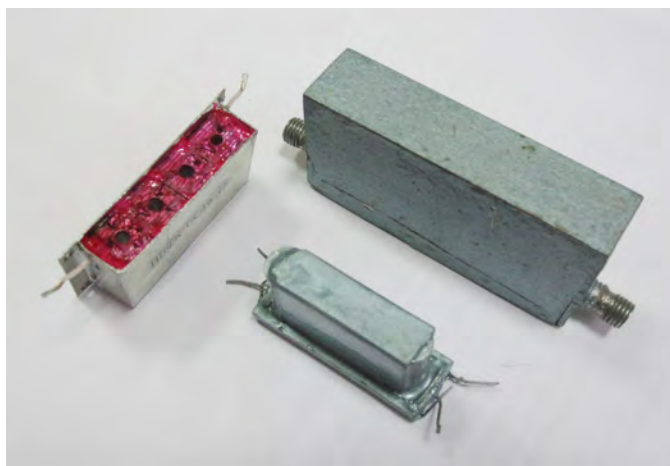


Рис. 11.8. Радиофильтры на коаксиальных диэлектрических резонаторах.

Они могут, однако, также быть полученными в виде монолитного керамического блока, где резонаторы (с металлизированными отверстиями)

соединены через соединительные отверстия, т. е. воздушные отверстия (рис. 11.9) [26].

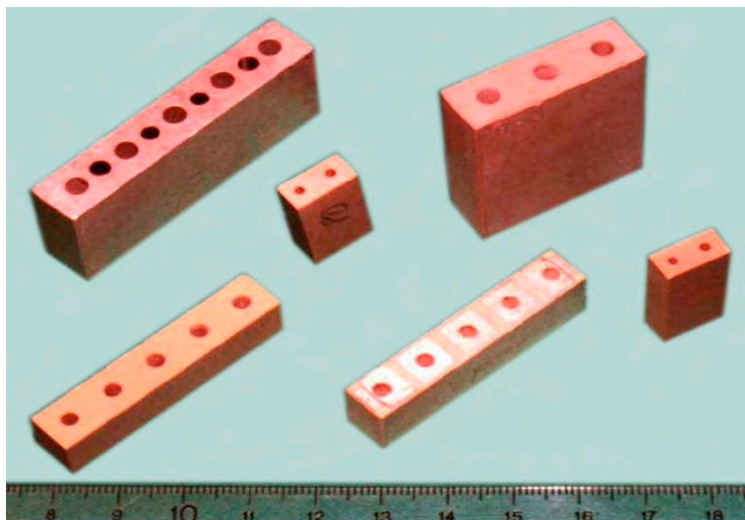


Рис. 11.9. Монолитные керамические блоки для использования в радиофильтрах дециметрового диапазона длин волн.

Современные керамические фильтры выполняются в виде поверхностного монтажа и, следовательно, часто специально формируют входную и выходную клемму, что требуется для связи. Matsumoto и др. [27] разработали новую структуру фильтра не требующую металлического корпуса и входных и выходных клемм. Эти фильтры не нуждаются в пайке, что увеличивает их надежность.

СВЧ диэлектрики используются и для изготовления диэлектрических подложек для микрополосковых линий. Резонаторы на микрополосковых линиях, которые используют подложки с высокой ϵ (38—90), имеют ряд преимуществ, по сравнению с резонаторами на подложке с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Использование диэлектрических подложек с высоким значением ϵ позволяет уменьшить размеры устройств СВЧ и повысить их термостабильность. Однако, эти подложки имеют и недостатки: более низкая теплопроводность по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и более низкая прочность.

11.2.2. Интегрированные резонансные структуры и модули.

Хотя за последние 10 лет наблюдается огромное сокращение объема и веса оборудования мобильной связи (в основном благодаря интеграции электронных схем), требование о микроминиатюризации, энергосбережению и снижению затрат по прежнему растет. Это требование может быть выполнено путем применения интеграции пассивных элементов, таких как конденсаторы, резисторы, катушки индуктивности, линейные резонаторы, разрабатывая интегральные схемы в виде подложки. Это приводит к созданию керамических многокомпонентных модулей (КММ) или функциональных устройств. КММ получают с помощью многослойной керамической технологии, в этом случае сырые керамические ленты, соответствующие различным пассивным функциям, которые необходимо ламинировать и спекать при низкой температуре. Совместное низкотемпературное спекание выдвигает серьезные требования к керамическим порошкам, относительно возможности низкотемпературного спекания и теплового расширения. Отдельные элементы КММ связаны отверстиями и внутренними и внешними проводящими слоями.

Защитные слои также могут быть интегрированы, таким образом предотвращая внутренние и внешние связи (рис. 11.10).

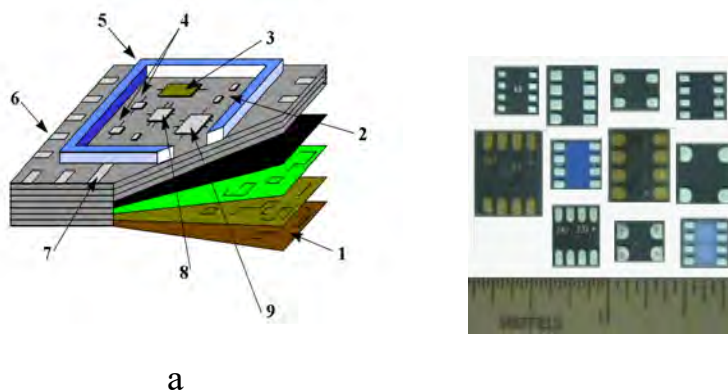


Рис. 11.10. а — дизайн КММ элементов: 1-многослойная керамика со скрытой схемой (резонаторы, фильтры, ескости...); 2-дискретные устройства (транзисторы, диоды); 3-фильтры на поверхностных акустических волнах; 4-радиочастотные интегральные схемы; 5-уплотняющее герметическое кольцо; 6-цифровой и аналоговый вход/выход; 7- проходной радиофильтр; 8-фазовая автоподстройка частоты; 9-интегрированный процессор.

б — низкопрофильные КММ элементы.

КММ имеют значительные преимущества из-за малых размеров, поверхностного монтажа, повышенной надежности, снижения затрат, что делает их привлекательными для продукции мобильной связи [28].

11.3. Устройства СВЧ на диэлектрических резонаторах.

Используя ДР и фильтры на их основе в сочетании с полупроводниковыми приборами, можно создавать multifunctional твердотельные устройства, обеспечивающие, кроме частотной избирательности сигнала, стабилизацию частоты, управление уровнем, фазой, излучение и прием сигнала, а также эффективные системы радиоэлектронной аппаратуры нового поколения в сантиметровом и миллиметровом диапазоне волн [13]. Диэлектрические резонаторы используются при создании фазовращателей как аналоговых, так и дискретных: фазированных антенных решетках, устройствах сложения сигналов, модуляторах. Большое практическое применение ДР нашли в транзисторных и диодных СВЧ генераторах для стабилизации их частоты, в антенных устройствах, в измерительных устройствах. При этом повышается надежность, уменьшается масса, габаритные размеры, стоимость металлоемкость устройства.

11.3.1. СВЧ генераторы с диэлектрическими резонаторами для резонансной частоты.

Диэлектрические резонаторы можно использовать для настройки компактных частотостабильных генераторов с высокой добротностью (Q) и низким уровнем шумов (рис. 11.11).

Стабильные по частоте генераторы СВЧ диапазона необходимы в связных, локационных и измерительных устройствах различного назначения. Традиционное техническое решение — применение кварцевого автогенератора

и цепочки умножителей частоты или кольца фазовой автонастройки частоты. Однако в такой конструкции появляется несколько дополнительных каскадов формирования опорного сигнала, с множеством паразитных спектральных составляющих на выходе. Разработка высокочастотных диэлектрических СВЧ

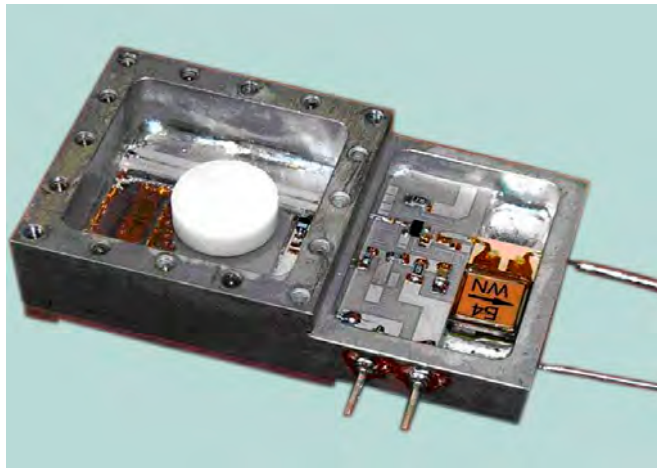


Рис. 11.11. СВЧ-генератор для частоты 9 ГГц с низким уровнем шумов.

резонаторов позволяет создать твердотельные колебательные системы, использующие эффект внутреннего отражения электромагнитных волн в диэлектрических телах и размещаемых в открытом пространстве или в линиях передачи СВЧ сигнала. Это позволяет существенно изменить конструкцию высокостабильных генераторов и существенно снизить массогабаритные показатели таких устройств, повысить надежность и стабильность, расширить возможности их миниатюризации и функциональной нагрузки.

Следует отметить, что генераторы колебаний СВЧ диапазона с диэлектрическим генератором (Dielectric Resonator Oscillator — DRO) различаются способом стабилизации частоты, видом управления частотой, конструктивным использованием и активным элементом [5]. Автономные генераторы (Free Running — FR) формируют стабильные по частоте колебания с неопределенной начальной фазой. Генераторы с синхронизацией частоты (Frequency Locked — FL) включают в себя генератор, управляемый напряжением (ГУН), с ДР встроенную систему фазовой автонастройки частоты с внутренним (Internal Reference — IR) или внешним (External Reference — ER) опорным источником и фиксированными значениями коэффициентов деления

и частоты сравнения. В генераторах с фиксированной настройкой (Fixed Tunable — FT) частота автоколебаний f с учетом импеданса колебательной системы. В генераторах с цифровым управлением (Digital Tunable — DT) предусмотрена возможность программной установки частоты и коррекции ухода частоты генерации в широком интервале температур. Для этого схему ГУН с ДР включают датчик температуры, цифроаналоговый преобразователь (ЦАП) и систему авторегулирования.

В качестве активного элемента генератора могут применяться кремневые биполярные гетеротранзисторы (HBT), что позволяет увеличить его выходную мощность. А при необходимости получения более высокой частоты генерации, используют арсенидгаллиевые псевдоаморфные и полевые транзисторы с высокой подвижностью электронов. В генераторах с волоконно-оптической линией задержки (ВОЛЗ) для стабилизации частоты используют эквивалент ДР в виде отрезка ВОЛЗ длиной 1—10 см фотодиодом и фотодетектором на его концах. Активными элементами генератора могут служить диоды Ганна или лавиннопролетные диоды. Для повышения энергетического КПД и снижения уровня паразитных составляющих удвоенной частоты применяются двухтактные автоколебательные схемы (Push-Push) с ДР. Как следует из проведенной выше информации, для различных конструкций генераторов СВЧ диапазона необходимы термостабильные высокочастотные диэлектрические резонаторы.

Производительность современных радаров и систем связи определяется спектральной частоты локальных генераторов передатчика и приемника. Поэтому для применения необходимы диэлектрические генераторы с ультравысоким значением Q , что должно обеспечить низкий уровень остаточных шумов. Этим требованиям могут удовлетворить диэлектрические резонаторы, в которых возбуждаются моды TE_{018} , а также моды “шепчущих галерей”, особенностью которых являются то, что электромагнитное поле сосредоточено в диэлектрическом резонаторе, как это показано авторами [29, 30] на примере резонатора из монокристаллического Al_2O_3 (сапфир).

Однако сапфир характеризуется высокой температурной нестабильностью резонансной частоты (-70 ppm/K), что требует дополнительной температурной стабилизации. Часто для этого используются элементы Пельтье. При этом можно стабилизировать температуру ниже комнатной (например, 0°C), при которой диэлектрический резонатор достигает более высоких значений добротности. Например, авторы [29] достигли величины $Q = 2 \cdot 10^5$ на 10 ГГц. При этом остаточный уровень шумов был ниже -147 и -155 дБ/Гц , при отстройке от резонансной частоты на 100 Гц и 1 КГц, соответственно. Подобные результаты были получены также для генератора, работающего при 13 ГГц [31].

Еще одним важным параметром ДР для применения его в радарх и цифровой связи есть долгосрочная стабильность резонансной частоты. Авторами [31] сообщалось, что старение (уход) резонансной частоты керамических резонаторов, работающих на частотах 1,5 и 8,3 ГГц, был ниже $\pm 0,5 \text{ ppm/3 месяца}$ и $\pm 3 \text{ ppm/3 месяца}$, соответственно.

В ряде случаев кроме высоких значений Q и низких уровней шумов, необходимо иметь электрическую подстройку с шириной полосы 0,1—1 %. С этой целью разрабатывается механическая [32], электрическая [33, 34] и оптическая [35] подстройки диэлектрических резонаторов.

В настоящее время ряд компаний производят генераторы СВЧ с диэлектрическим генератором. Среди производителей можно отметить компанию MITEQ, выпускающую несколько серий фазосинхронизированных ДР генераторов. Для генераторов серии LPLM с коаксиальными резонаторами на частоте 15 ГГц гарантируется уровень $S_j(1 \text{ кГц}) = -95 \text{ дБн/Гц}$, а $S_j(1 \text{ МГц}) = -120 \text{ дБн/Гц}$. На частоте 4 ГГц значение S_j на 12—20 дБ ниже. В генераторах серии DRO-1000 фирмы Microwave Dynamics для снижения чувствительности к изменениям нагрузки и повышения выходной мощности использован двухкаскадный усилитель мощности. Для улучшения температурной стабильности применена термокомпенсация ухода частоты. Уровень $S_j(1 \text{ МГц})$ генераторов этой серии на частоте 22 ГГц составляет –

130 ДБн/Гц, на частоте 4 ГГц — –140 ДБн/Гц. Список компаний, которые разрабатывают и производят генераторы СВЧ с диэлектрическим резонатором значительно больше.

11.3.2. Антенны на диэлектрическом резонаторе.

Разработка диэлектрических резонаторов сделало возможным интегрировать элементы антенны в электронные схемы. Антенны на диэлектрических резонаторах имеют ряд преимуществ: небольшие размеры; механическая простота; высокое КПД излучения (нет потерь на проводимость); относительно большая пропускная способность; простота схемы связи с используемыми линиям; получение различных характеристик излучения с использованием различных видов резонаторов. Авторами [36], были рассмотрены комплексные характеристики излучения, поля и различные конструкции антенн на диэлектрических резонаторах.

В настоящее время исследуются антенны на диэлектрических резонаторах различной формы, в том числе цилиндрические [37, 38], цилиндрические кольца [39], полусферические [40], прямоугольные [41, 42]. Обычно возбуждается только одна мода, создавая линейные поляризационные волны.

Тем не менее, за счет возбуждения двух, почти вырожденных ортогональных мод (например две $H_{11\delta}$ моды цилиндрическом ДР), в фазовом квадрате можно достичь круговой поляризации [42, 43].

С целью повышения пропускной способности антенны, диэлектрические резонаторы покрывают материалом с величиной ϵ в двое меньше чем ϵ в ДР и который выступает в качестве согласующего слоя [38, 44], используя антенны сложной конфигурации, состоящей, например, из двух ДР. Следует отметить, что большие многоэлементные антенные решетки для миллиметрового диапазона с высокой производительностью и превосходным излучением могут

быть реализованы с использованием микрополосковых диэлектрических резонаторов [45, 46].

В последние 20—25 лет появление разнообразных видов планарных антенн, в том числе и печатных, привело к фундаментальным изменениям средств связи микроволнового и миллиметрового диапазонов (рис. 11.12).

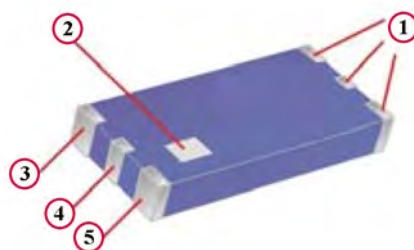


Рис. 11.12. Внешний вид чип-антенны на 2,4 ГГц. 1-площадки для пайки; 2-маркировка; 3,5-земля; 4-питание.

Здесь весьма перспективны малоразмерные высокоэффективные диэлектрические резонаторные антенны, характеризующиеся большой полосой пропускания и малыми потерями в широком диапазоне частот.

Эти компактные антенны, которые могут быть объединены с компонентами, предлагают достаточно удобное и дешевое решение задачи, стоящими перед разработчиками систем связи, в первую очередь коммерческих беспроводных устройств.

В целом, согласно данным компании World Products, антенны на диэлектрических резонаторах позиционируются сегодня как самый дешевый и миниатюрный класс антенн, требующих минимального времени на разработку и производство [47].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безбородов Ю. М. Фильтры СВЧ на диэлектрических резонаторах. / Ю. М. Безбородов, Т. Н. Нарытник, В. Б.Федоров. – К. : Техника, 1989. – 184 с.

2. Higuchi Y. Recent progress on the dielectric properties of dielectric resonator materials with their applications from microwave to optical frequencies / Y. Higuchi, H. Tamura // J. Eur. Cer. Soc. – 2003. – V. 23, N 14. – P. 2683–2688.
3. Kobayashi Y. Microwave measurement of dielectric properties of low loss materials by the dielectric rod resonator method / Y. Kobayashi // IEEE Trans. MTT. – 1985. – V. 33, N 7. – P. 586–592.
4. Ishikawa Y. Complex permittivity measurement for millimeter wave dielectric resonator materials using NRD guide / Y. Ishikawa, H. Tanaka, H. Nashida [et al.] // IEICE. Jpn. Techn. Rep. – 1990. – V. 90. – P. 31–36.
5. Khanna A. R. S. Microwave Oscillators: The State of the Technology. An in depth look at the past, present and future developments of microwave oscillator technology / A. R. S. Khanna // Microwave J. – 2006. – 4. – P. 22–28.
6. Reaney I. M. Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks / I. M. Reaney, D. Iddles // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – V. 89, N 7. – P. 2063–2072.
7. Khairuddin I. U. Computation of coupling between whispering gallery mode dielectric resonators and a microstrip transmission line / I. U. Khairuddin, I. C. Hunter // IEE PROC-H. – 1995. – V. 142, N 3. – P. 265–268.
8. Liu G. Theoretical analysis of whispering-gallery mode ring dielectric resonator / G. Liu, S. Liu, J. Wu // Int. J. Infrared Milli. – 1995. – V. 16, N 3. – P. 629–639.
9. Виноградов А. В. Волны шепчущих галерей / А. В. Виноградов, А. И. Ораевский // СОЖ. – 2001. – Т. 7, N 2. – P. 96–102.
10. Харьковский С. Н. Высокодобротные колебания шепчущих галерей в экранированном сферическом диэлектрическом резонаторе / С. Н. Харьковский, Ю. Ф. Филиппов, З. Е. Еременко [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, N 14. – P. 20–25.
11. Han Q. Resonance characteristics of circularly propagating mode in a coaxial dielectric resonator / Q. Han, Y. Kogami, Y. Tomabechei // IEICE Trans Electron. – 1994. – V. E77-C, N 11. – P. 1747–1751.

12. Ivanov E. N. Sapphire loaded microwave resonators with enhanced quality factor / E. N. Ivanov, V. I. Kalinichev, D. G. Blair // *IEEE 48th Annual Symp on Frequency Control*, USA, Boston, 1-3 June. – 1994. – P. 500–505.
13. Ильченко М. Е. Диэлектрические резонаторы. / М. Е. Ильченко, В. Ф. Взятышев, Л. Г. Гасанов. – К. : Радио и связь, 1989. – 318 с.
14. Annino G. A. Whispering gallery modes in dielectric resonators: Characterization at the millimeter wavelengths / G. Annino, M. Casetari, I. Longo [et al.] // *IEEE Trans. MTT*. – 1997. – V. 45, N 11. – P. 2025–2034.
15. Braginsky V. B. Experimental observation of fundamental microwave absorption in high-quality dielectric crystals / V. B. Braginsky, V. S. Ibchenko, K. S. Bogdassarov // *Phys. Lett. A*. – 1987. – V. 120, N 6. – P. 300–305.
16. Han Q. Coupling characteristics between dielectric disk and ring located in an eccentric configuration / Q. Han, Y. Kogamim, Y. Tomabechi [et al.] // *Microwave Symposium Digest, IEEE MTT-S International*. – 1995. – V. 44, N 11. – P. 1363–1366.
17. Cohn S. B. Microwave bandpass filters containing high-Q dielectric resonators / S. B. Cohn // *IEEE Trans. MTT*. – 1968. – V. 16, N 4. – P. 219–227.
18. Wakino K. Miniaturization technologies of dielectric resonator filters for mobile communications / K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa // *IEEE Trans. MTT*. – 1994. – V. 42, N 7. – P. 1295–1300.
19. Baillargeat D. Slotted dielectric resonators for rigorous design of a four-poles dual mode filter / D. Baillargeat, S. Verdeyme, P. Guillon // *IEEE Microw. Guided Wave Lett.* – 1994. – V. 4, N 10. – P. 332–334.
20. Delphino F. Dualmode dielectric-resonator microwave active filters / F. Delphino, V. Madrangeas, L. Billonnet [et al.] // *Microwave Opt. Technol. Lett.* – 1994. – V. 7, N 7. – P. 330–332.
21. Liang J-F. Mixed modes dielectric resonator filters / J-F. Liang, K. A. Zaki, A. E. Atia // *IEEE Trans. MTT*. – 1994. – V. 42, N 12. – P. 2449–2454.
22. Kuchler G. Mikrowellenkeramik: Der Megahit im Gigahertz-Bereich / G. Kuchler // *Components*. – 1993. – V. 31, N 6. – P. 219–222.

23. Ezaki K. Miniaturized dielectric filter for handy phone / K. Ezaki, A. Ito, Y. Okamoto [et al.] // Sanyo Technical Rev. – 1995. – V. 27. – P. 93–99.
24. Sagawa M. Miniaturized stepped impedance resonators with a double coaxial structure and their application to bandpass filters / M. Sagawa, M. Matsuo, M. Mkimoto [et al.] // IEICE Trans. Electron. – 1995. – V. C78-C, N 8. – P. 1051–1057.
25. Chen G-T. Preparation and analysis of microwave dielectric ceramic filters / G-T. Chen, C-C. Wie, S-J. Wang [et al.] // Proc Natl Sci Counc ROC(A). – 1994. – V. 18. – P. 523–530.
26. You C-C. Single-block ceramic microwave bandpass filters / C-C. You, C-L. Huang, C-C. Wei // Microwave J. – 1994. – V. 37, N 11. – P. 24–35.
27. Matsumoto H. A miniaturized dielectric monoblock duplexer matched by the buried impedance transforming circuit / H. Matsumoto, T. Tsujiguchi, T. Nishikawa // Microwave Symposium Digest, IEEE MTT-S International. – 1995. – V. 3. – P. 1539–1542.
28. Ishizaki T. A very small dielectric planar filter for portable telephones / T. Ishizaki, M. Fujita, H. Kagata [et al.] // IEEE Trans. MTT. – 1994. – V. 42, N 11. – P. 2017–2022.
29. Tobar M. E. High-Q thermoelectric-stabilized sapphire microwave resonators for low-noise applications / M. E. Tobar, A.I. Giles, S. T. Edwards [et al.] // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. – 1994. – V. 41. – P. 391–396.
30. Taber R. C. Microwave oscillators incorporating cryogenic sapphire dielectric resonators / R. C. Taber, C. A. Floty // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. – 1995. – V. 42, N 1. – P. 111–119.
31. Mizan M. Ceramic dielectric resonator oscillator aging / M. Mizan // Proc. IEEE 48th Annual Symp. On Frequency Control. – 1994. – P. 466–471.
32. Buer K. V. A novel technique for tuning dielectric resonators / K. V. Buer, E. El-Sharawy // IEEE Trans. MTT. – 1995. – V. 43, N 1. – P. 36–41.

33. Lee J. Y. A new design of voltage controlled dielectric resonator oscillator using three-terminal MESFET varactor / J. Y. Lee, U. S. Hong // Proc Singapore ICCS '94. – 1994. – V. 1. – P. 265–269.
34. Lee J. Y. Voltage controlled dielectric resonator oscillator using three-terminal MESFET varactor / J. Y. Lee, U. S. Hong // Electron Lett. – 1994. – V. 30, N 16. – P. 1320–1321.
35. Alphones A. An optically controlled dielectric resonator / A. Alphones, L. L. Joseph // Microw. Opt. Techn. Lett. – 1995. – V. 10, N 4. – P. 247–252.
36. Mongia R. K. Dielectric resonator antennas - a review and general design relations for resonant frequency and bandwidth / R. K. Mongia, P. Bhartia // Int. J. Microw. Millim.-Wave Comput.-Aided Eng. – 1994. – V. 4, N 3. – P. 230–247.
37. Kishk A. A. Slot excitation of the dielectric disk radiator / A. A. Kishk, A. Ittipiboon, Y. M. M. Antar [et al.] // IEEE Trans. Antennas Propagat. – 1995. – V. 43, N 2. – P. 196–201.
38. Shum S. M. Numerical study of a cylindrical dielectric resonator antenna coated with a dielectric layer / S. M. Shum, K. M. Luk // IEEE Proc. Antennas Propagat. – 1995. – V. 142, N 2. – P. 189–191.
39. Shum S. M. Stacked annular ring dielectric resonator antenna excited by axisymmetric coaxial probe / S. M. Shum, K. M. Luk // IEEE Trans. Antennas Propagat. – 1995. – V. 43, N 8. – P. 669–692.
40. Leung K. W. Spherical cap dielectric resonator antenna using aperture coupling / K. W. Leung, K. M. Luk, E. K. N. Yung // Electron. Lett. – 1994. – V. 30, N 17. – P. 1366–1367.
41. Antar Y. M. M. Characteristics of aperture-coupled rectangular dielectric resonator antenna / Y. M. M. Antar, Z. Fan // Electron. Lett. – 1995. – V. 31, N 15. – P. 1209–1210.
42. Oliver M. B. Circularly polarised rectangular dielectric resonator antenna / M. B. Oliver, Y. M. M. Antar, R. K. Mongia [et al.] // Electron. Lett. – 1995. – V. 31, N 6. – P. 416–419.

43. Mongia R. K. Circularly polarised dielectric resonator antenna / R. K. Mongia, A. Ittipiboon, M. Cuhaci [et al.] // *Electron. Lett.* – 1994. – V. 30, N17. – P. 1361–1362.
44. Chen N-C. Analysis of a broadband slot-coupled dielectric-coated hemispherical dielectric resonator antenna / N-C. Chen, H-C. Su, K-L. Wong, [et al.] // *Microwave Opt Technol. Lett.* – 1995. – V. 8, N 1. – P. 13–16.
45. Loos G. O. A new aperture-coupled rectangular dielectric resonator antenna array / G. O. Loos, Y. M. M. Antar // *Microwave Opt Technol. Lett.* – 1994. – V. 7, N 14. – P. 642–644.
46. Petosa A. Design of microstrip-fed series array of dielectric resonator antennas / A. Petosa, R. K. Mongia, A. Ittipiboon [et al.] // *Electron. Lett.* – 1995. – V. 31, N 16. – P. 1306–1307.
47. Chair R. Performance Comparisons Between Dielectric Resonator Antennas and Printed Microstrip Patch Antennas at X-Band / R. Chair, A. A. Kishk, K. F. Lee [et al.] // *Microwave J.* – 2006. – V. 49, N 1. – P. 90–104.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИКОВ В СВЧ- ДИАПАЗОНЕ

1.1. Измерения в короткозамкнутом волноводе

1.2. Метод «полубесконечного» слоя

1.3. Волноводно-резонансный метод

**1.4. Нерезонансные методы СВЧ-исследования с помощью коаксиальных
измерительных линий**

**1.5. Основные параметры высокочастотных СВЧ диэлектриков (ϵ , $\tan\delta$,
 $T\epsilon$, $T\delta$)**

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА СВЧ ДИЭЛЕКТРИКОВ

2.1. Твердофазный синтез СВЧ диэлектриков

2.2. Осаждение из водных растворов

ГЛАВА 3. СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ BaO– TiO₂

3.1. BaTi₅O₁₁

3.2. Ba₂Ti₉O₂₀

3.3. BaTi₄O₉.

ГЛАВА 4. СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--SnO}_2$

ГЛАВА 5. СВЧ-ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{La,Sr,Ca})(\text{Ti,Al})\text{O}_3$

ГЛАВА 6. БАРИЙ-ЛАНТАНОИДНЫЕ ТИТАНАТЫ

ГЛАВА 7. СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$

7.1. $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT)

7.2. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT)

7.3. $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN)

7.4. $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BCN)

7.5. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN)

7.6. Влияние нестехиометрии в катионных подрешетках ниобий-содержащих перовскитов на величину добротности

7.7. Исследование систем $\text{Ba}_{1+x}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+x}$, где M^{2+} — Co, Mg, Zn ($0,1 \leq x \leq 0,01$)

7.8. Исследование систем $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+y/3}$, где M^{2+} — Co, Mg, Zn ($0,15 \leq y \leq 0,03$)

ГЛАВА 8. СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ СО СТРУКТУРОЙ КОЛУМБИТА

8.1. Структура колумбита

8.2. Синтез ниобий-содержащей керамики со структурой колумбита

8.3. СВЧ диэлектрические свойства колумбитов

ГЛАВА 9. КОМПОЗИЦИОННЫЕ СВЧ ДИЭЛЕКТРИКИ

9.1. Композиционные материалы на основе MgTiO_3

9.2. Композиционные материалы на основе Mg_2TiO_4

9.3. Композиционные СВЧ диэлектрики на основе MgSiO_4

9.4. Композиционные материалы.

ГЛАВА 10. ФИЗИКА СВЧ ДИЭЛЕКТРИКОВ

10.1. Механизмы поляризации диэлектриков

10.2. Диэлектрическая проницаемость

10.3. Диэлектрические потери

10.4. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (ТК ϵ)

ГЛАВА 11. ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ КЕРАМИКИ

11.1. Диэлектрические резонаторы.

11.2. Фильтры на диэлектрических резонаторах.

11.3. Устройства СВЧ на диэлектрических резонаторах.