

Д. А. Дурилин, О. В. Овчар, О. И. Вьюнов

СИНТЕЗ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$

Исследована возможность синтеза композиционных СВЧ диэлектрических материалов на основе системы $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$. Показано, что за счет изменения фазового состава композита могут быть получены термостабильные материалы с низкими диэлектрическими потерями и величиной диэлектрической проницаемости от 10 до 20. Добавление CaTiO_3 в композит позволяет снизить температуру спекания керамики на 50–100 °С и обеспечивает реализацию эффекта объемной термокомпенсации диэлектрической проницаемости.

Создание новых сверхвысокочастотных (СВЧ) материалов с низкими диэлектрическими потерями (высокой электрической добротностью $Q = 1/\text{tg}\delta$) играет важную роль в развитии современных систем связи. При разработке компонентной базы СВЧ-устройств, работающих в диапазоне частот $f \gg 10^9$ Гц, необходимы высокودобротные ($Qf \gg 10^{14}$ Гц) материалы с величиной диэлектрической проницаемости (ϵ) порядка 10–20 и высокой температурной стабильностью электрофизических свойств ($TK\epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

[1]. Эти факторы обеспечивают высокую чувствительность аппаратуры связи.

Среди известных СВЧ диэлектриков наиболее низкими диэлектрическими потерями обладают поликристаллические материалы на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ со структурой корунда и на основе MgTiO_3 со структурой ильменита [2]. Однако не выяснена связь электрофизических характеристик, наблюдаемых в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgTiO_3 , с особенностями строения их кристаллической структуры, что не позволяет прогнозировать величину диэлектрических потерь для материалов других структурных типов. Имеется только сообщение [2], что низкие диэлектрические потери, характерные для структур корунда и ильменита, связаны с особенностями построения цепочек кислородных октаэдров, соединенных в этих структурах общими ребрами. Поэтому можно было предположить, что в соединениях тройной системы $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$: форстерите Mg_2SiO_4 (структура оливина) и в Mg_2TiO_4 (структура шпинели), для которых характерны общие с корундом и ильменитом фрагменты построения анионной подрешетки, могут наблюдаться низкие потери в СВЧ диапазоне. Однако для получения материалов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgTiO_3 , Mg_2SiO_4 , Mg_2TiO_4 требуются высокие температуры (выше 1500 °С), кроме того, все эти материалы характеризуются высокими положительными значе-

ниями $TK\epsilon$ (порядка 10^{-5} K^{-1}) [2–4], что затрудняет их использование для создания СВЧ компонентов.

Одним из путей решения вышеперечисленных проблем, по нашему мнению, является создание композиционных материалов, содержащих фазы с различной кристаллической структурой. Такие композиты должны состоять из "матрицы", обладающей низкими диэлектрическими потерями и положительным температурным коэффициентом $TK\epsilon$, и "наполнителя", характеризующегося отрицательным значением $TK\epsilon$. Введение такого "наполнителя" должно обеспечивать, с одной стороны, объемную термокомпенсацию диэлектрической проницаемости [5], и, с другой стороны, снижение температуры получения материала. Кроме того, должно отсутствовать взаимодействие между кристаллическими фазами "матрицы" и "наполнителя". Исходя из таких требований, в качестве "наполнителя" могут быть использованы соединения со структурой перовскита, например SrTiO_3 , CaTiO_3 , для которых характерны высокие отрицательные значения $TK\epsilon$ [5]. Поэтому целью нашей работы было исследование возможности синтеза поликристаллических композиционных материалов с высокودобротной матрицей на основе соединений системы $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$, в которую в качестве "наполнителя" добавляли 5–10 % (мол.) метатитаната кальция (CaTiO_3).

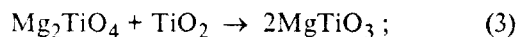
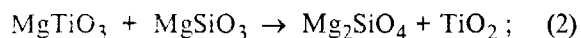
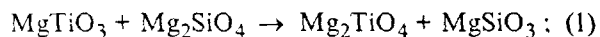
Для этого в работе изучали зависимость фазового состава от соотношения компонентов и температуры термообработки, а также его влияние на электрофизические свойства матрицы композита, в следующих двух системах: $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}x\text{MgTiO}_3$ и $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ для значений $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$. Исследованные в работе материалы получали методом твердофазного синтеза, используя MgO , MgCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 и TiO_2 в качестве исходных реагентов. Фазовый состав определяли методом рент-

геновского дифракционного анализа (РФА). Измерения электрофизических характеристик проводили на частоте 10^{10} Гц.

Для выбора оптимальных температур синтеза бинарных соединений Mg_2SiO_4 , $MgTiO_3$, Mg_2TiO_4 исследовали фазовые превращения при их образовании. Результаты РФА указывают на то, что синтез ортосиликата магния (Mg_2SiO_4) зависит от формы исходных реагентов, при использовании смеси MgO и SiO_2 в промежуточных продуктах появляется фаза $MgSiO_3$ со структурой протоэнстатита. Следует отметить, что присутствие фазы $MgSiO_3$ в поликристаллических материалах уменьшает их плотность и приводит к значительному росту диэлектрических потерь. Использование $MgCO_3$ в качестве прекурсора при синтезе форстерита Mg_2SiO_4 позволяет исключить присутствие промежуточной фазы $MgSiO_3$ в керамике и снизить температуру образования Mg_2SiO_4 на 100–150 °С.

В двойной системе MgO – TiO_2 в интервале температур 800–1150 °С происходит образование метатитаната магния ($MgTiO_3$). При более высоких температурах (1000–1300 °С) в результате взаимодействия между $MgTiO_3$ и MgO образуется ортотитанат магния (Mg_2TiO_4). Следует отметить, что при температурах, близких к температуре спекания керамики (1300–1400 °С), наблюдается незначительное разложение $MgTiO_3$ с образованием Mg_2TiO_4 и $MgTi_2O_5$.

Результаты исследований фазового состава материалов системы $(1-x)Mg_2SiO_4-xMgTiO_3$ в зависимости от температуры термообработки указывают на то, что ряд реакций проходит параллельно:



Во-первых, в интервале температур 1000–1200 °С, происходит взаимодействие между $MgTiO_3$ и Mg_2SiO_4 с образованием $MgSiO_3$ (реакция (1));

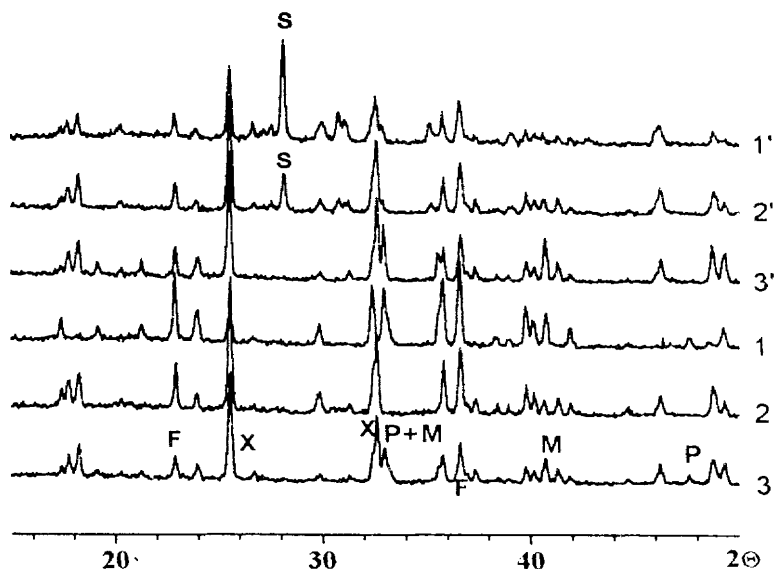


Рис. 1. Дифрактограммы материалов системы $(1-x)Mg_2SiO_4-xMgTiO_3$, спеченных при 1350 °С; F — Mg_2SiO_4 ; X — $MgTi_2O_5$; M — $MgTiO_3$; S — $MgSiO_3$; P — $CaTiO_3$. 1–3 — композиционные материалы с добавкой 0.06 % (мол.) $CaTiO_3$; 1'–3' — матрица композита без добавки $CaTiO_3$; $x = 0.25$ (1, 1'), 0.5 (2, 2'), 0.75 (3, 3').

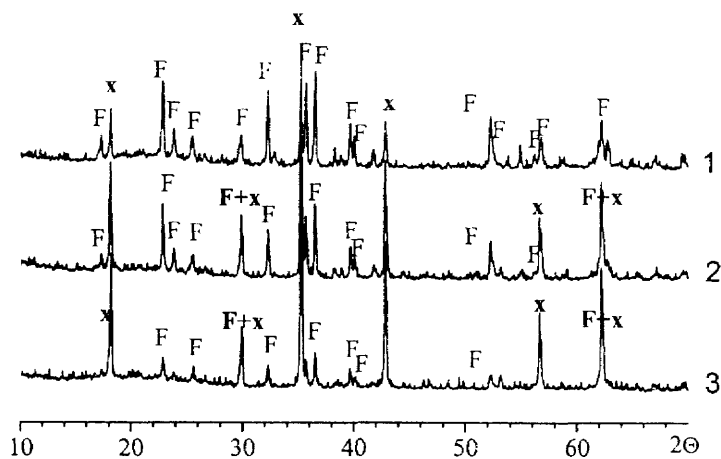


Рис. 2. Дифрактограммы материалов системы $(1-x)Mg_2SiO_4-xMg_2TiO_4$, спеченных при 1350 °С. F — Mg_2SiO_4 ; X — Mg_2TiO_4 . $x = 0.25$ (1), 0.5 (2), 0.75 (3).

во-вторых, $MgTiO_3$ взаимодействует с образовавшимся в результате реакции (1) $MgSiO_3$ с выделением двуокиси титана (реакция (2)). Кроме того, происходит взаимодействие Mg_2TiO_4 и $MgTiO_3$ с выделенным TiO_2 , приводящее к образованию фаз $MgTiO_3$ и $MgTi_2O_5$ соответственно (реакции (3), (4)). При $x=0.75$ фазовый состав спеченной в интервале температур 1300–1400 °С керамики представляет собой смесь фаз Mg_2SiO_4 , $MgTiO_3$ и $MgTi_2O_5$. При $x=0.5$ и $x=0.25$, кроме вышеперечисленных фаз, в материалах присут-

Состав	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	ε	$TK \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$Q=1/\text{tg}\delta$	Фазовый состав
$\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{—}0.05\text{CaTiO}_3$	1450	22.0	+8	4000	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4; \text{CaTiO}_3$
$\text{MgTiO}_3\text{—}0.05 \text{CaTiO}_3$	1400	20.0	–5	5000	$\text{MgTiO}_3; \text{CaTiO}_3$
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}0.1\text{CaTiO}_3$	1450	12.0	+20	3500	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{CaTiO}_3$
$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}0.5\text{MgTiO}_3+0.05\text{CaTiO}_3$	1380	14.0	+5	5000	$\text{MgTiO}_3; \text{MgTi}_2\text{O}_5; \text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{CaTiO}_3$
$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}0.5\text{MgTiO}_3+0.1\text{CaTiO}_3$	1350	12.5	–5	4000	$\text{MgTiO}_3; \text{MgTi}_2\text{O}_5; \text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{CaTiO}_3$
$0.25\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}0.75\text{MgTiO}_3+0.05\text{CaTiO}_3$	1320	14.5	–10	5000	$\text{MgTiO}_3; \text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{CaTiO}_3$
$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}0.5\text{Mg}_2\text{TiO}_4+0.05\text{CaTiO}_3$	1380	10.5	–5	3000	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4; \text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{CaTiO}_3$

ствует MgSiO_3 , избыток которого образуется в результате реакции (1). Следует отметить, что, независимо от химического состава матрицы, добавление в композит CaTiO_3 подавляет образование промежуточной фазы MgSiO_3 в спеченной керамике (рис. 1). Вероятно, это связано с тем, что в присутствии CaTiO_3 зерна керамики формируются при более низкой температуре по сравнению с отдельно взятой матрицей. Поэтому в этом случае реакции (1)–(4) завершаются при более низких температурах (ниже температуры спекания керамики).

Результаты РФА системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ указывают на то, что в интервале температур 1000–1400 $^\circ\text{C}$ взаимодействие между компонентами системы Mg_2SiO_4 и Mg_2TiO_4 не происходит (рис. 2). 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 $^\circ\text{C}$.

Диэлектрические свойства синтезированных композитов на основе системы $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ приведены в таблице. Как видно из таблицы, на основе исследованной системы могут быть синтезированы материалы с низкими диэлектрическими потерями в СВЧ диапазоне и величиной диэлектрической проницаемости в пределах от 10 до 20, что достигается за счет изменения фазового состава в исследованных матрицах композита. Композиционные материалы отличаются высокой термостабильностью свойств и низкими диэлектрическими потерями и могут быть использованы при разработке компонентов радиоаппаратуры.

Таким образом, в результате проведенной работы исследована возможность синтеза композиционных СВЧ диэлектрических материалов на основе соединений системы $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$. Изучено высокотемпературное взаимодействие между фазами исследованных композитов, определены области, в которых при температурах спекания происходит образование промежуточной фазы MgSiO_3 , присутствие которой значительно ухудшает свойства композита. Обнаружено, что добавление в композит CaTiO_3 позволяет исключить появление MgSiO_3 , снижает температуру спекания керамики на 50–100 $^\circ\text{C}$, и обеспечивает эффект объемной термокомпенсации диэлектрической проницаемости. Показано, что за счет изменения фазового состава исследованных композитов могут быть синтезированы материалы с низкими диэлектрическими потерями в СВЧ диапазоне и величиной диэлектрической проницаемости в пределах от 10 до 20.

РЕЗЮМЕ. В системі $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ досліджувалась можливість синтезу композиційних СВЧ діелектричних матеріалів. Показано, що за рахунок зміни фазового складу композиту можуть бути отримані термостабільні матеріали з низькими діелектричними втратами в СВЧ діапазоні та величиною діелектричної проникності від 10 до 20. Додавка CaTiO_3 до композиту дозволяє знизити температуру спікання кераміки на 50–100 $^\circ\text{C}$, і забезпечує ефект об'ємної термокомпенсації діелектричної проникності.

SUMMARY. Synthesis of MW composite materials has been examined in the system $\text{MgO—TiO}_2\text{—SiO}_2$. It has been shown that temperature stable materials with the permittivity of 10 to 20 could be synthesized due to variation in the phase content of the composite. The addition of CaTiO_3 has been shown to lower sintering temperature of a composite by 50–100 $^\circ\text{C}$ as well as to provide volume temperature compensation of the permittivity.

1. Belous A.G., Tsykalov V.G., Ovchar O.V., Shtepin Y.D. // Proc. "Electroceramics V", Int. Conf. on Electronic Ceramics and Applications. -1996. -Aveiro (Portugal). -Vol. 2. -P. 77–80.
2. Sohn J.-H., Inaguma Y., Yoon S.-O. et al. // Jpn. J. Appl.

- Phys. -1994. -33, № 9B. -P. 5466-5470
3. Huang Ch.-L., Pan Ch.-L. // Ibid. -2002. -41, № 2A. -P. 707-711.
4. Tsumooka T., Andou M., Higashida Y. et al. // Abstr. Book

- of MMA-2002 Int. 1 Conf. on MW Materials and Applications. -2002. -York (UK). -P. 58.
5. Belous A.G. // J. Europ. Ceram. Soc. -2001. -№ 21. -P. 2717-2722.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 14.03.2003

УДК:537.226.17.3

Д. О. Мишук, О. В. Овчар, О. И. Вьюнов

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

В системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) определены области существования твердых растворов со структурой ферсмита ($0 \leq x \leq 0.06$) и перовскита ($0.44 \leq x \leq 1$). Изучены фазовые превращения при твердофазном синтезе твердых растворов $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$), кристаллографические параметры. Установлено изменение пространственной группы: $R\bar{3}m$ ($0.44 \leq x \leq 0.30$) и $Pbcm$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$), а также влияние симметрии кристаллической структуры на электрофизические свойства. Показана принципиальная возможность получения диэлектрических материалов с высокой и термостабильной величиной диэлектрической проницаемости на основе твердых растворов в интервале ($0.44 \leq x \leq 1$), которые могут найти применение для конденсаторов высокой емкости.

Сложные оксиды на основе ниобата натрия представляют значительный интерес для получения новых функциональных материалов электронной техники [1–3]. При частичном гетеровалентном замещении ионов натрия ионами редкоземельных или щелочноземельных элементов образуются твердые растворы с различной структурой. В первом случае образуются твердые растворы со структурой дефектного перовскита. На основе таких твердых растворов ранее была показана принципиальная возможность получения материалов с высокими и термостабильными значениями диэлектрической проницаемости [3]. В случае гетеровалентного замещения ионов натрия ионами стронция и бария образуются твердые растворы со структурой как перовскита, так и тетрагональной вольфрамовой бронзы. С уменьшением ионного радиуса щелочноземельного элемента при переходе от бария к стронцию области образования твердых растворов увеличиваются [4]. При частичном гетеровалентном замещении ионов натрия ионами кальция с близкими значениями ионных радиусов (Na^+ (0.97) и Ca^{2+} (0.99)) можно было ожидать образования более широкой области твердых растворов со структурой перовскита, чем в случае замещения барием и стронцием. Однако в литературе отсутствуют сведения о структуре соединений системы $\text{NaNbO}_3\text{—CaNb}_2\text{O}_6$ и о ее влиянии на электрофизические свойства. Цель настоящей рабо-

ты — определение области образования твердых растворов со структурой перовскита в системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, а также исследование влияния особенностей кристаллической структуры на диэлектрические свойства синтезированных материалов в диапазоне высоких частот.

Исследованные в работе материалы получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали оксид ниобия Nb_2O_5 "ос. ч.", карбонат натрия Na_2CO_3 "х. ч.", карбонат кальция CaCO_3 "х. ч.". Методами термического анализа (TG, DTG, DTA) изучали термические эффекты, сопровождающие фазовые превращения в смеси исходных реагентов. Зависимость фазового состава от температуры термообработки изучали методами рентгеновского фазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. На основании полученных данных выбирали оптимальную температуру синтеза материалов исследуемой системы. Электрофизические характеристики поликристаллических материалов (диэлектрическую проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)) измеряли на частоте 10^6 Гц.

Согласно результатам РФА поликристаллических образцов системы $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$), в исследованной системе образуются твердые растворы с различной кристаллической структурой. При малых значениях x ($0 \leq x \leq 0.06$) образуются твердые растворы со структурой ферсмита

© Д. О. Мишук, О. В. Овчар, О. И. Вьюнов, 2003