

СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

© 2004 г. О. В. Овчар, О. И. Вьюнов, Д. А. Дурилин, Ю. Д. Ступин, А. Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины

Поступила в редакцию 13.11.2003 г.

Изучены диэлектрические свойства керамических материалов системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Обнаружено, что рост диэлектрических потерь в исследованных материалах связан с присутствием MgTi_2O_5 . Показано, что за счет изменения соотношения фаз в исследованной системе могут быть получены термостабильные материалы с низкими диэлектрическими потерями и диэлектрической проницаемостью, от 10 до 20.

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–3]. Для разработки СВЧ-устройств, работающих в диапазоне частот $f \gg 10^9$ Гц, необходимы диэлектрические материалы с высокими значениями Q ($Qf \approx 100000$ ГГц) и температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ($\text{ТК}\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$) порядка 10^{-6} K^{-1} [1–3]. В последнее время ряд исследований направлен на разработку высокодобротных термостабильных диэлектриков с величиной диэлектрической проницаемости (ϵ) в пределах от 10 до 20 [4, 5]. Использование таких материалов в фильтрующих и генерирующих устройствах связи позволяет повысить чувствительность и избирательность радиоаппаратуры [6, 7].

Высокоточные диэлектрики с $\epsilon = 10\text{--}20$ могут быть синтезированы, в частности, на основе соединений двойных оксидных систем MgO-SiO_2 и MgO-TiO_2 [8,9]. В этих системах могут образовываться мета- и ортосиликаты магния (MgSiO_3 , Mg_2SiO_4), мета- и ортитанаты магния (MgTiO_3 , Mg_2TiO_4), а также дититанат магния (MgTi_2O_5).

Перспективность использования Mg_2SiO_4 , MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 при создании термостабильных СВЧ материалов отмечается в [6–9]. Однако результаты измерения их диэлектрических потерь в диапазоне СВЧ противоречивы. Например, для материалов на основе MgTiO_3 значения Qf , полученные авторами [7–9], находятся в пределах от 30000 ГГц до 100000 ГГц. Эти данные указывают на значительное влияние химического состава и условий синтеза на величину потерь в СВЧ диапазоне.

Кроме того, существуют проблемы, связанные с высокой температурой спекания поликристаллических материалов на основе индивидуальных титанатов и силикатов магния ($t_{\text{сп}} > 1500^\circ\text{C}$), что требует использования различных легирующих добавок и плавней [8–10]. Можно предположить, что при использовании систем, содержащих силикаты и титанаты магния, будет получена плотная керамика при относительно невысоких температурах спекания (до 1400°C). Более того, поскольку величина диэлектрической проницаемости для ортосиликата магния составляет 6.5 [10], а для мета- и ортитаната магния – 16 и 14 соответственно [10], то за счет изменения соотношения компонентов в многофазных системах могут быть получены материалы с регулируемой величиной ϵ .

Целью работы являлся синтез термостабильных керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями в СВЧ диапазоне на основе соединений системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Для этого изучали зависимость фазового состава от исходного соотношения компонентов и температуры термообработки, а также его влияние на электрофизические свойства материалов, в 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 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы получали методом твердофазного синтеза, используя MgO (“ч.д.а.”), MgCO_3 (“ч.д.а.”), SiO_2 (“ос.ч.”) и TiO_2 (“ос.ч.”) в качестве исходных реагентов. Гомогенизирующие помолы смесей осуществляли 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 при давлении 50 МПа и проводили их термообработку в интервале $600\text{--}1400^\circ\text{C}$. После термообработки

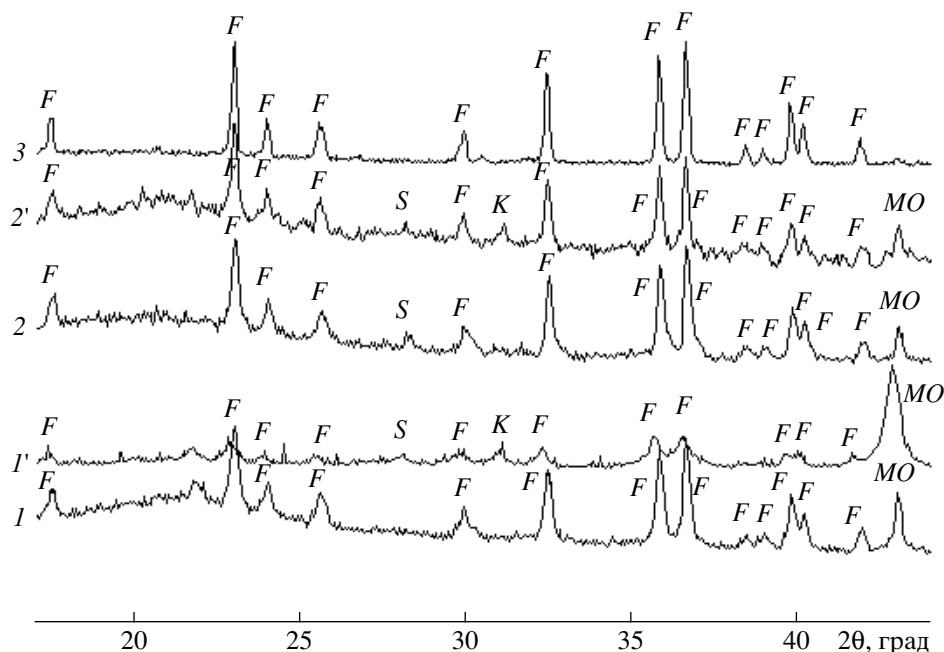


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных из смесей $2\text{MgO} + \text{SiO}_2$ (1–3) и $2\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$ (1', 2') в результате термообработки при 1000 (1, 1'), 1200 (2, 2'), 1350°C (3): F – Mg_2SiO_4 , S – MgSiO_3 (протоэнстатит), K – MgSiO_3 (клиноэнстатит), MO – MgO.

заготовки измельчали и исследовали их фазовый состав методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение). Съемку проводили в дискретном режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности, NIST SRM1976). Для РФА использовали базу данных JCPDS.

Mg_2SiO_4 , MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 получали из исходных реагентов в интервале температур 1150–1200°C (2 ч). Для получения керамических образцов синтезированную шихту прессовали в заготовки диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм, а затем спекали при температурах $t_{\text{сп}} = 1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ (2 ч). Диэлектрические СВЧ-характеристики измеряли на частоте 10^{10} Гц методом диэлектрического резонатора [11–13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора оптимальных температур синтеза соединений Mg_2SiO_4 , MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 исследовали фазовые превращения при их образовании. Результаты РФА указывают на то, что при синтезе ортосиликата магния, независимо от использованных реагентов (MgO и MgCO_3), образование Mg_2SiO_4 начинается при 1000°C (рис. 1). В обоих случаях синтезированная при 1150–1200°C шихта содержит следовые количества дополнительных фаз: метасиликата магния (MgSiO_3) со структу-

рой протоэнстатита и MgO. Однако их количество заметно меньше в случае использования MgO в качестве исходного реагента (рис. 1, дифрактограмма 2). Следует отметить, что при $t = 1200^\circ\text{C}$ наблюдается полиморфный переход протоэнстатита MgSiO_3 в клиноэнстатитную форму. При более высоких температурах термообработки ($t > 1300^\circ\text{C}$) образуется однофазный Mg_2SiO_4 (рис. 1, дифрактограмма 3).

Образование метатитаната магния при нагреве стехиометрической смеси $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ происходит в интервале 800–1000°C. При термообработке выше 1000°C образуется однофазный MgTiO_3 (рис. 2, дифрактограмма 2). При температурах, близких к температуре спекания керамики (1300–1400°C), наблюдается незначительное разложение MgTiO_3 с образованием Mg_2TiO_4 (рис. 2, дифрактограмма 3).

Образование Mg_2TiO_4 происходит при более высоких температурах по сравнению с MgTiO_3 . При термообработке смеси $2\text{MgO} + \text{TiO}_2$ кроме Mg_2TiO_4 при 1000°C присутствуют фазы MgTiO_3 , TiO_2 , MgO и небольшое количество MgTi_2O_5 , образовавшегося в результате взаимодействия MgTiO_3 и TiO_2 , (рис. 3, дифрактограмма 1). В результате взаимодействия между MgTiO_3 и MgO образуется Mg_2TiO_4 . Однофазный Mg_2TiO_4 получен при температурах, близких к температуре спекания керамики (1300–1400°C) (рис. 3, дифрактограмма 3).

Результаты РФА материалов системы $(1 - x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$, ($x = 0.25; 0.5; 0.75$) указы-

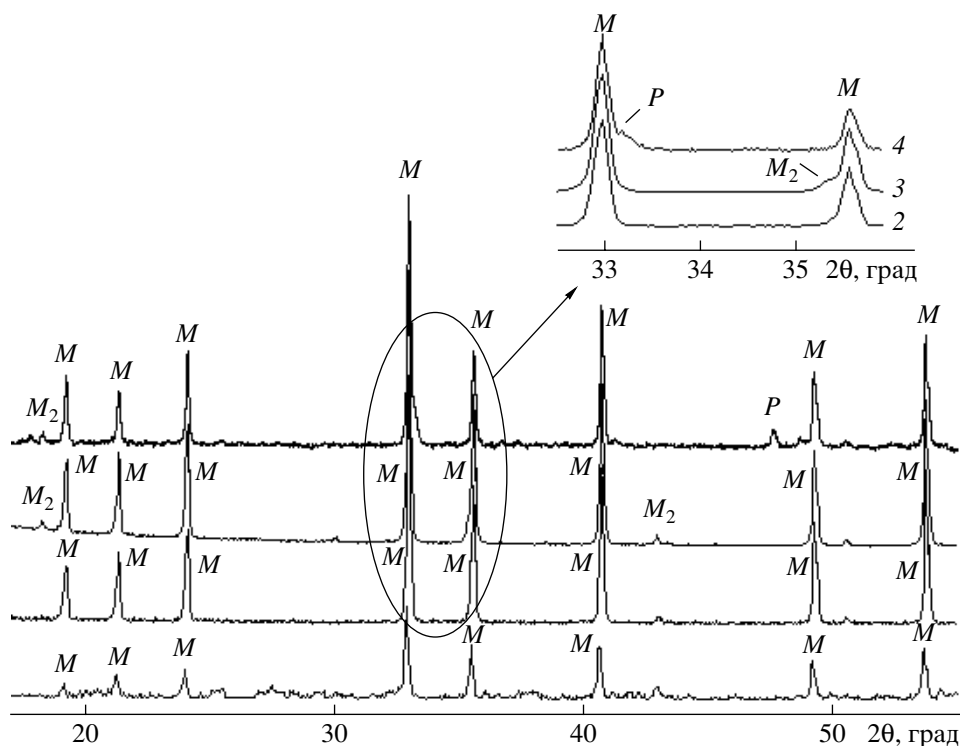


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных из смеси $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ в результате термообработки при $1000^\circ(1)$, $1200^\circ(2)$, $1350^\circ(3)$, $1350^\circ\text{C}(4)$. На вставке выделена область, соответствующая рефлексам Mg_2TiO_4 и CaTiO_3 максимальной интенсивности. M_2 – Mg_2TiO_4 , P – CaTiO_3 , M – MgTiO_3 (смесь $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ в случае термообработки при 1350°C содержит дополнительно 8 мол. % CaTiO_3).

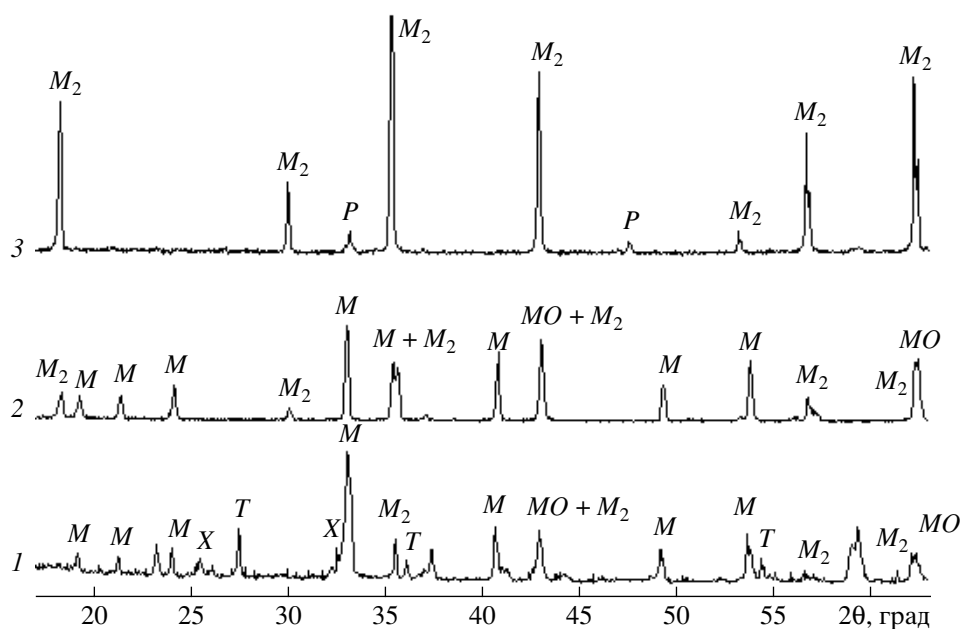


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных из смеси $2\text{MgO} + \text{TiO}_2$ в результате термообработки при $1000^\circ(1)$, $1200^\circ(2)$, $1350^\circ\text{C}(3)$: M_2 – Mg_2TiO_4 , P – CaTiO_3 , M – MgTiO_3 , MO – MgO , T – TiO_2 (смесь $2\text{MgO} + \text{TiO}_2$ содержит дополнительно 2 мол. % CaO).

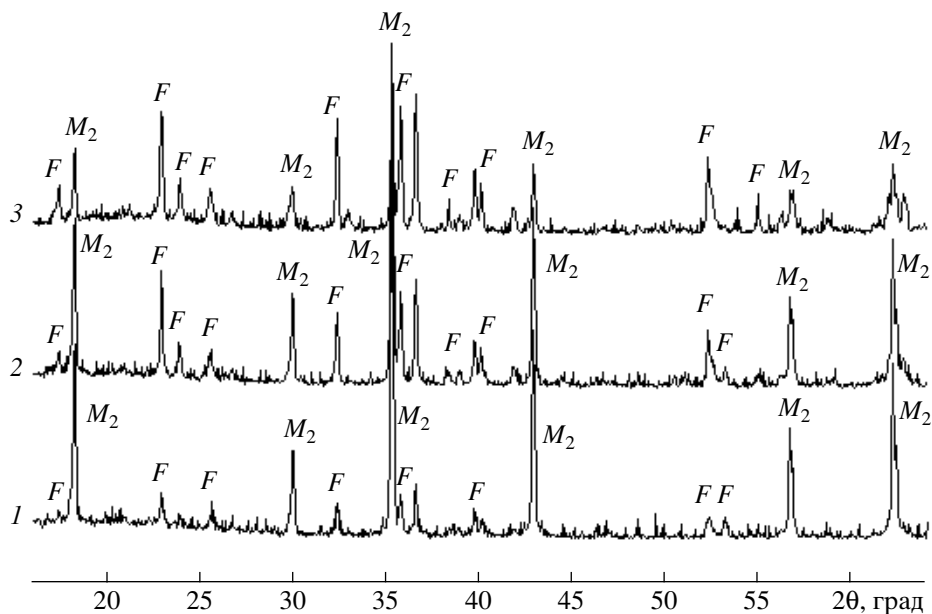


Рис. 4. Дифрактограммы поликристаллических материалов системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ с $x = 0.75$ (1), 0.5 (2), 0.25 (3), спеченных при 1350°C : F – Mg_2SiO_4 , M_2 – Mg_2TiO_4 .

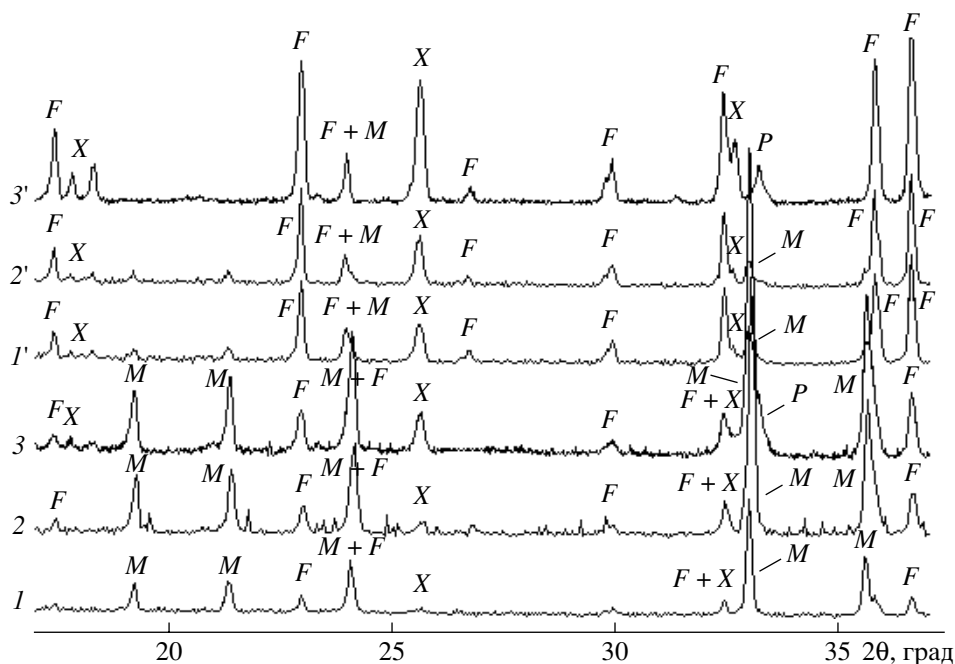


Рис. 5. Дифрактограммы керамических материалов системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{MgTiO}_3$ с $x = 0.75$ (1–3) и 0.25 (1'–3') после термообработки при 1000°C (1, 1') и 1350°C (2, 2', 3): F – Mg_2SiO_4 , M – MgTiO_3 , X – MgTi_2O_5 , P – CaTiO_3 (3, 3' – в смесь перед термообработкой дополнительно введено 6 мол. % CaTiO_3).

вают на то, что при 1350°C взаимодействия между компонентами не происходит (рис. 4). Независимо от состава исследуемые образцы содержат только фазы Mg_2SiO_4 и Mg_2TiO_4 .

Результаты РФА образцов системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{MgTiO}_3$ показывают, что кроме кристаллических фаз Mg_2SiO_4 и MgTiO_3 присутст-

вует MgTi_2O_5 (рис. 5). В то же время в области концентраций MgTiO_3 , соответствующих $0 < x < 0.25$, присутствие дополнительной фазы MgTi_2O_5 не наблюдается.

Исследование электрофизических свойств показало, что синтезированные в работе соединения Mg_2SiO_4 , MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 характеризуются поло-

Таблица 1. Электрофизические свойства (на частоте 10 ГГц) и фазовый состав материалов на основе соединений системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Исходный состав	$t_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}$	ϵ	$\text{ТК}\epsilon \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$Q = 1/\text{tg } \delta (10 \text{ ГГц})$	Фазовый состав
$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 0.05 \text{ CaTiO}_3$	1450	22	+8	4000	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$
$\text{MgTiO}_3 + 0.05 \text{ CaTiO}_3$	1400	20	-5	5000	$\text{MgTiO}_3, \text{CaTiO}_3$
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.1 \text{ CaTiO}_3$	1450	12	+20	3500	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{CaTiO}_3$
$\text{MgTi}_2\text{O}_5 + 0.06 \text{ CaTiO}_3$	1350	30	+30	1000	$\text{MgTi}_2\text{O}_5, \text{MgTiO}_3, \text{TiO}_2, \text{CaTiO}_3$

Таблица 2. Электрофизические свойства (на частоте 10 ГГц) и фазовый состав композиционных материалов на основе систем $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}x\text{MgTiO}_3$ и $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$

Исходный состав	$t_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}$	ϵ	$\text{ТК}\epsilon \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$Q = 1/\text{tg } \delta (10 \text{ ГГц})$	Фазовый состав
$0.75 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.25 \text{ MgTiO}_3 + 0.06 \text{ CaTiO}_3$	1380	10	-5	1800	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{MgTi}_2\text{O}_5, \text{MgTiO}_3, \text{CaTiO}_3$
$0.5 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.5 \text{ MgTiO}_3 + 0.06 \text{ CaTiO}_3$	1380	12	+5	4000	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{MgTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5, \text{CaTiO}_3$
$0.75 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.25 \text{ MgTiO}_3 + 0.06 \text{ CaTiO}_3$	1350	15	-8	5000	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{MgTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5, \text{CaTiO}_3$
$0.5 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.5 \text{ MgTiO}_3 + 0.1 \text{ CaTiO}_3$	1370	12.5	+15	3000	$\text{MgTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5, \text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{CaTiO}_3$
$0.25 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.75 \text{ Mg}_2\text{TiO}_4 + 0.06 \text{ CaTiO}_3$	1400	14.5	-10	4000	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$
$0.5 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.5 \text{ Mg}_2\text{TiO}_4 + 0.06 \text{ CaTiO}_3$	1400	12.5	-5	3000	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{CaTiO}_3$

жительным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости, величина которого находится в пределах от $50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в то время как для практического использования требуются материалы с $\text{ТК}\epsilon = \pm 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Поэтому для получения термостабильных материалов на основе этих соединений в состав вводили добавки фазы с отрицательным значением $\text{ТК}\epsilon$, что должно обеспечить объемную термокомпенсацию диэлектрической проницаемости [3]. Такая фаза не должна вступать в химическое взаимодействие с другими компонентами системы. В качестве фазы с $\text{ТК}\epsilon < 0$ был выбран титанат кальция со структурой перовскит с $\text{ТК}\epsilon = -900 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3, 8–10]. CaTiO_3 характеризуется высокими значениями диэлектрической проницаемости (порядка 160), и введение его в небольших количествах может обеспечить увеличение диэлектрической проницаемости исследуемых материалов до 10–20, что необходимо для ряда технических применений [4–7].

В табл. 1 приведены результаты исследований некоторых термостабильных материалов на основе бинарных соединений системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Следует отметить, что введение CaTiO_3 обеспечивает эффект объемной термокомпенсации, а также снижает на 50–100°C температуру спекания керамических образцов. Полученные материалы характеризуются хорошей темпера-

турной стабильностью диэлектрической проницаемости, низкими диэлектрическими потерями и величиной ϵ в пределах 15–25.

Диэлектрические свойства синтезированных композитов на основе систем $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ и $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}x\text{MgTiO}_3$ приведены в табл. 2. 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) повышению диэлектрических потерь (табл. 2). Разработанные композиционные материалы системы $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ отличаются низкой температурой спекания ($t_{\text{сп}} < 1400^\circ\text{C}$), высокой температурной стабильностью свойств, достигаемой за счет эффекта объемной термокомпенсации при введении небольшого количества CaTiO_3 , низкими диэлектрическими потерями. Они могут быть использованы при разработке компонентов радиоаппаратуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ изучено взаимодействие между Mg_2SiO_4 и Mg_2TiO_4 , Mg_2SiO_4 и MgTiO_3 . Определены области, в которых происходит обра-

зование промежуточной фазы MgTi_2O_5 , присутствие которой значительно увеличивает диэлектрические потери в СВЧ диапазоне. Введение в состав CaTiO_3 позволяет снизить температуру спекания керамики на 50–100°C и обеспечивает эффект объемной термокомпенсации диэлектрической проницаемости. Синтезированы материалы с низкими диэлектрическими потерями в СВЧ-диапазоне и величиной диэлектрической проницаемости в пределах от 10 до 20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wakino K. High Frequency Dielectrics and Their Applications // Proc. 6th IEEE Int. Applicat. Ferroelect. Symp. 1986. P. 97–106.
2. Fiedziuszko S.J., Hunter I.C., Itoh T. et al. Dielectric Materials, Devices, and Circuits // IEEE Trans. Microwave Theory Technol. 2002. V. 50. P. 706–720.
3. Belous A.G. Physicochemical Aspect of the Development of MW Dielectrics, and Their Use // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 2717–2722.
4. Takahashi H., Ayusasava K., Sakamoto N. Ba–Mg–W–Ti–O Ceramics with Temperature-Stable Low Microwave Loss // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. № 9A. P. 908–911.
5. Tsunooka T., Andou M., Higashida Y. et al. Effect of TiO_2 on Sinterability and Dielectric Properties of High-Q Forsterite Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 2573–2578.
6. Belous A.G., Tsykalov V.G., Ovchar O.V., Stupin Y.D. New Ceramic Dielectrics and Frequency-Separation Devices Based on Them // Proc. Int. Conf. on Electronic Ceramics and Applications, Electroceramics V. Aveiro. 1996. V. 2. P. 77–80.
7. Tsykalov V.G., Belous A.G., Ovchar O.V., Stupin Y.D. Monolithic Filters and Frequency-Separation Devices Based on Ceramic Resonators // Proc. 27th Eur. Microwave Conf. and Exhibition. Jerusalem. 1997. P. 544–549.
8. Sohn J.-H., Inaguma Y., Yoon S.-O. et al. Microwave Dielectric Characteristic of Ilmenite-Type Titanates with High-Q Values // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. № 9B. P. 5466–5470.
9. Huang Ch.-L., Pan Ch.-L. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ Ceramics Using Bismuth Addition // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. № 2A. P. 707–711.
10. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков: Пер. с яп. М.: Энергия, 1976. С. 376.
11. Бокринская А.А., Ильченко М.Е. Диэлектрический СВЧ резонатор в линии передачи // Известия вузов СССР. Сер. Радиоэлектроника, 1971. № 14. С. 151.
12. Бузин И.М., Ангелов И.М. Динамический метод измерения добротности и тангенса угла диэлектрических потерь в сигнетоэлектриках в дециметровом диапазоне длин волн // ПТЭ. 1974. № 4. С. 114–115.
13. Belous A., Ovchar O., Valant M., Suvorov D. Abnormal Behavior of the Dielectric Parameters of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La–Gd}$) Solid Solutions // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 3917–3922.