

1%CuO-3%ZnO, 1000°C	1400	610	0,86	7,86
1%CuO-3%ZnO, 960 °C	1020	440	0,66	6,45

Таким образом, однофазные керамические материалы с псевдокубической кристаллической структурой, полученные при самой низкой температуре 960°C, сохраняют высокие значения пьезопараметров, поэтому могут быть эффективно использованы для изготовления многослойных устройств с одновременным нанесением серебряных электродов, у которых температура спекания порядка 970°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhu X., Meng Z. // J. Mater. Sci. 1996, vol.31, P.2171-2179.
2. Буянова, Е.А., Стрелец, П.Л., Серова, И.А. Исупов, В.А. // Известия академии наук СССР. Серия физическая. – 1965. – Т. XXIX, №11. – С.2042-2044.
3. Edward F. Alberta, Aram S. Bhalla // Inter. J. of Inorg. Materials. –2001. vol.3. – P.987-995.

УДК 666.655:548.75

Акимов А.И.¹, Савчук Т.К

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЧ-МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНЫХ АНТЕНН

¹ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
²Белорусский национальный технический университет,
 г. Минск, Республика Беларусь

Dielectric properties of ceramic materials of the $Zn_2TiO_4 - TiO_2$ binary system are studied. The influence of the Sn^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3} doping ions on dielectric properties of ceramic samples of the $Zn_2TiO_4 - TiO_2$ system is investigated. It is found that the SHF materials with $\epsilon < 30$ and $tg\delta$ of about 0.0001 can be prepared by modifying the $Zn_2TiO_4 - TiO_2$ ceramics. It is shown that the modified ceramics of the $Zn_2TiO_4 - TiO_2$ system have great potential for development of microwave devices, including compact ceramic-based antennas

Антенна – один из важнейших компонентов подсистемы беспроводной связи. Современные антенны обычно представляют собой малогабаритные устройства. Возможность широкого применения малогабаритных керамических антенн обеспечивается их уникальными свойствами (малые габариты и масса, высокая добротность, устойчивость к различным дестабилизирующим воздействиям и т.д.).

При выборе керамических материалов для изготовления малогабаритных антенн наряду с достижением миниатюризации следует обеспечить необхо-

длинную для работы эффективность антенны. Теоретические расчеты, выполненные для различных моделей антенн, показали, что приемлемое значение эффективности – порядка 70%. Такая эффективность может быть получена при использовании керамик с диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 30$ и температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости (ТК ϵ) $< 19 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. При этом диэлектрические потери не будут приводить к значительному снижению эффективности антенны только при условии, если величина тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) керамического материала, из которого изготовлена антенна, на частоте ГГц будет составлять порядка $1 \cdot 10^{-4}$.

Данная работа посвящена изучению условий получения и особенностей диэлектрических свойств СВЧ керамических материалов, полученных на основе системы Zn-Ti-O, которые могут быть использованы для изготовления малогабаритных диэлектрических антенн.

Керамические материалы на основе системы Zn-Ti-O были получены в ЛЭК ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

В системе Zn-Ti-O существуют три соединения: Zn_2TiO_4 (2:1), ZnTiO_3 (1:1), $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ (2:3) [1-2]. Керамика на основе соединения Zn_2TiO_4 при комнатной температуре имеет $\epsilon \sim 27$, $\text{tg}\delta \sim 7 \cdot 10^{-2}$ при этом ТК ϵ положителен и равен $+458 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [3]. Получить СВЧ-материалы на основе соединения Zn_2TiO_4 со значениями ТК ϵ близкими к нулю возможно на основе бинарной системы, при этом в качестве второго компонента должен использоваться оксид, обладающий отрицательными ТК ϵ .

Синтез бинарной системы $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 - \text{TiO}_2$ производился с использованием высококачественных оксидов ZnO и TiO_2 , взятых в соотношении 1:1. Керамические образцы были получены по двухстадийной технологии. Синтез осуществлялся на воздухе методом твердофазных реакций при температурах 950...1050 $^\circ\text{C}$ в течение 2...8 часов. Синтезированные порошки подвергались мокрому помолу в среде изопропилового спирта. После помола спрессованные в таблетки порошки диаметром 8 или 12 мм спекались при (1000...1300) $^\circ\text{C}$ в течение 2...8 часов. На стадии спекания с целью уменьшения $\text{tg}\delta$ и улучшения температурной стабильности СВЧ-материалов сверх стехиометрии в количестве 1...4 масс. % вводились легирующие добавки оксидов олова SnO, висмута Bi_2O_3 и сурьмы Sb_2O_3 .

Фазовый состав получаемых образцов после процессов синтеза и спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа. Параметры элементарной кристаллической ячейки для каждой фазы исследуемых керамик уточнялись методом Ритвелда. Микроанализ образцов был проведен с использованием энергодисперсионного SiLi-полупроводникового детектора фирмы «Röntec» (Германия). Наблюдение топографии поверхности и определение размеров зерен фаз исследуемых керамических материалов производилось с помощью растрового электронного микроскопа фирмы «Карл Цейсе».

Согласно фазовой диаграмме бинарной системы ZnO-TiO₂ [2] при соотношении исходных компонент 1:1 при температуре 700 $^\circ\text{C}$ образуется соеди-

нение $ZnTiO_3$, которое является нестабильным и при $945\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается на $Zn_2TiO_4 + TiO_2$. Как показали рентгенофазовый и EDX (рис.1) анализы в этом случае образуется 75.4 масс. % соединения Zn_2TiO_4 и 24.6 масс. % TiO_2 . В EDX спектров для образцов системы $Zn_2TiO_4-TiO_2$ (рис.1) согласуются с результатами, представленными в [3]. Для получения на основе системы $Zn_2TiO_4-TiO_2$ термостабильных СВЧ-материалов с низкими значениями $tg\delta$ использовались легирующие добавки, которые должны были являться дефектами внедрения. В качестве таких микродобавок были выбраны оксиды висмута, олова и сурьмы, катионы которых имели радиусы по величине больше чем ионный радиус цинка (0.7148 \AA) и ионный радиус титана (0.6152 \AA). При этом катионы висмута Bi^{+3} и сурьмы Sb^{+3} имеют близкие по величине ионные радиусы ($r_{Bi^{+3}}=1.0551\text{ \AA}$) ($r_{Sb^{+3}}=1.0950\text{ \AA}$) и одинаковую валентность, а катионы олова отличаются от них как валентностью, так и величиной ионного радиуса. Результаты EDX анализа подтвердили предположение о том, что вводимые микродобавки в образцах расположены в межзеренном пространстве при этом присутствие микродобавок приводит к изменению соотношения фаз Zn_2TiO_4 и TiO_2 .

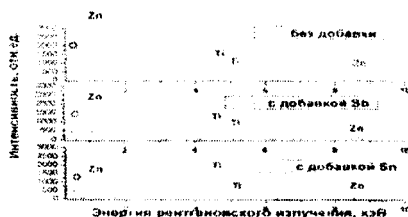


Рисунок 1 – Результаты рентгеноспектрального анализа: для образцов без микродобавок; образцов, полученных с добавкой Sb_2O_3 в количестве 1 масс.%; образцов, с микродобавкой SnO в количестве 1 масс. %.

При введении всех видов микродобавок получаемые образцы оставались двухфазными, если их количество не превышало 3 масс.%. Фаза Zn_2TiO_4 имела структуру тетрагональной шпинели с параметрами элементарной ячейки $a=5.9792\text{ \AA}$ и $c=8.4520\text{ \AA}$. Если количество микродобавок превышало 3 масс.%, образцы становились многофазными. Например, при введении оксида висмута в количестве 4 масс. % наряду с фазами Zn_2TiO_4 и TiO_2 образуется соединение $Bi_2Ti_2O_7$.

Таблица – Значения диэлектрических параметров в зависимости от температуры и времени спекания для легированных керамик $0.754Zn_2TiO_4 - 0.246TiO_2$.

Микродобавка	Темп-ра и время спекания	ϵ	$tg\delta$	Добавка	Темп-ра и время спекания	ϵ	$tg\delta$
Sn 1 %	1100-3ч	25.06	0.0001	Bi 1%	1000-2ч	18.04	0.0030
	1150-3ч	27.82	0.0006		1100-2ч	26.68	0.0001
	1200-3ч	26.53	0.0001		1200-3ч	28.08	0.0001
	1250-1ч	26.57	0.0009		1300-2ч	31.37	0.0070

Sn 2%	1100-3ч	26.02	0.0020	Bi 2%	1000-2ч	18.14	0.0016
	1100-4ч	27.39	0.0004		1100-24	25.45	0.0018
	1150-3ч	28.17	0.0007		1200-3ч	25.68	0.0018
	1200-2ч	32.43	0.0041		1300-24	29.18	0.0015
Sb 1%	1100-3ч	27.26	0.0014	Sb2%	1100-34	25.81	0.0004
	1150-3ч	31.47	0.0002		1150-34	25.42	0.0009
	1200-2ч	29.62	0.0005		1200-24	25.90	0.0001
	1250-3ч	27.30	0.0012		1250-24	27.71	0.0003

Результаты измерений диэлектрических свойств (ϵ и $\text{tg}\delta$) образцов, полученных на основе модифицированной системы $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 - \text{TiO}_2$, в зависимости от условий спекания, величины и вида легирующих микродобавок представлены в таблице. Измерения проведены на частоте 1 МГц. Анализ данных, приведенные в таблице, показывает, что наиболее высокую добротность Q (низкое значение тангенса $Q=1/\text{tg}\delta$) имеют материалы, модифицированные висмутом и оловом в количестве 1 масс. %, сурьмой в количестве 2 масс. %, при этом диэлектрическая проницаемость изменяется от 25.9 до 28.9. Необходимо отметить, что все вводимые микродобавки снижают диэлектрические потери, тем самым, улучшая добротность керамик. Природа уменьшения диэлектрических потерь не ясна и требует дополнительных исследований.

С помощью растрового электронного микроскопа изучалась структура зерен керамик, обладающих наиболее высокими значениями добротности, и определялись размеры зерен фаз исследуемых образцов (рис.2а, 2б). Исследования показали, что наличие дефектов изменяет как размер, так и форму зерен. На микрофотографиях зерна темного цвета – это зерна фазы TiO_2 , а зерна светлого цвета – фазы Zn_2TiO_4 . Средний размер зерен фазы TiO_2 для керамики с микродобавкой сурьмы составляет порядка 3...5 мкм, зерна фазы Zn_2TiO_4 имеют размеры 5...10 мкм. Для керамики с микродобавкой олова средний размер зерен фазы TiO_2 составлял порядка 1...4 мкм, а зерна фазы Zn_2TiO_4 имеют размеры 8...12 мкм. При легировании оксидом висмута размер зерен фазы TiO_2 порядка 2...3 мкм, а зерен фазы Zn_2TiO_4 – 5...8 мкм.



Рисунок 2а – Микрофотография зернистой структуры керамики состава $0.754\text{Zn}_2\text{TiO}_4 - 0.246\text{TiO}_2$, допированной 2 масс. % Sb при увеличении 2000



Рисунок 2б – Микрофотография зернистой структуры керамики состава $0.754\text{Zn}_2\text{TiO}_4 - 0.246\text{TiO}_2$, легированной 1 масс % Sn при увеличении 2000

Таким образом, наличие ионов висмута и сурьмы приводит к сдерживанию роста зерен обеих фаз, в то время как ионы олова стимулируют рост зерен фазы Zn_2TiO_4 .

Различие в микроструктуре получаемых керамик приводит к тому, что керамики, легированные оксидами сурьмы и висмута, в интервале рабочих температур от 20 до 200 °С (рис. 3) обладают более термостабильными диэлектрическими параметрами по сравнению с керамиками, допированными оловом.

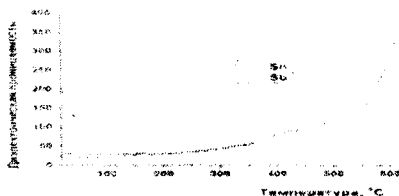


Рисунок 3 – Температурная зависимость ϵ для керамик состава $0.754Zn_2TiO_4-0.246TiO_2$, легированных SnO и Sb_2O_3

На рис.3 показаны результаты температурных измерений диэлектрических свойств для составов модифицированной системы с наиболее высокими показателями диэлектрических параметров. Измерения проведены на частоте 1 МГц. Из графиков, представленных на рис. 3, видно, что точка Кюри фазового перехода сегнето-электрик – параэлектрик находится выше 550 °С.

В результате проведенных исследований получены новые керамические материалы на основе системы $Zn_2TiO_4 - TiO_2$. Установлено, что, модифицируя керамику $Zn_2TiO_4 - TiO_2$, можно получить СВЧ -материалы с $\epsilon < 30$ и $\text{tg}\delta$ порядка 0.0001. Диэлектрические измерения керамических образцов, выполненные на частотах 1МГц в температурном интервале 0+600°С, показали, что полученные материалы обладают высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров (температурный коэффициент диэлектрической проницаемости порядка $(4 - 16) \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Особенности диэлектрических свойств исследованных керамических материалов делают их чрезвычайно перспективными для использования в устройствах микроволновой техники, в том числе для изготовления малогабаритных керамических антенн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ki Hyun Yoon, Jung Cho, and Dong Heon Kang. Materials Research Bulletin, 1999, № 9, Vol. 34. – P. 1451 -1461.
2. Manika S.K., Pradhanb S.K. Physica E, 2006, Vol.33. – P.69 -76.
3. Hdun-Chin Chen, Ming-Hang Weng, Jui-hong horng et.al. Journal of Electronic Materials, 2006, № 1, Vol. 34. P. 119-124.