

Mikrovalovni materiali z visoko dielektričnostjo

Microwave materials with high permittivity

Matjaž Valant, Danilo Suvorov, Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Jamova 39, 61000, Ljubljana, Slovenija

Pri razvoju mikrovalovne dielektrične keramike na osnovi sistema $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ smo morali najprej določiti področje sestav v faznem diagramu, s katerimi lahko izdelamo keramiko z optimalnimi mikrovalovnimi lastnostmi. Temperaturno stabilnost smo uravnavali z dodajanjem Bi_2O_3 . Z ustrezno kemično in termično obdelavo prahu ter optimalno količino dopantov (MnO_2 , WO_3) smo izdelali mikrovalovno keramiko s komercialno zahtevanimi lastnostmi.

Izmerjene dielektrične lastnosti keramike s sestavami iz veznice $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-LaAlO}_3$ kažejo veliko odvisnost od spreminjajoče se kristalne strukture vzdolž veznice. Razvit je bil tudi postopek dopiranja teh sestav z Bi_2O_3 ter raziskan vpliv Bi_2O_3 na dielektrične lastnosti te keramike.

Ključne besede: mikrovalovna keramika, resonator, dielektrične lastnosti, titanati, oksidi redkih zemelj, La_2O_3

Development of microwave ceramics based on $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system required few stages. First we had to determine a phase diagram region, where selected microwave dielectric properties can be obtained. Temperature stability was controlled by varying the amount of Bi_2O_3 addition. With suitable chemical and thermal treatment of calcined powder and after addition of MnO_2 and WO_3 , it was possible to produce a microwave ceramics with commercially demanded properties.

Measured microwave properties exhibit dependency on changing crystal structure along the tie line between $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ and LaAlO_3 . We also developed a method of doping this material with Bi_2O_3 and at the same time we examined the influence of Bi_2O_3 on the dielectric properties of ceramics, based on the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-LaAlO}_3$ system.

Keywords: microwave ceramics, resonator, dielectric properties, titanates, rare earth oxides, La_2O_3

1 Uvod

Zamenjava togih valovodov in koaksialnih linij z mikrostrip linijami ter zamenjava votlinskega resonatorja z dielektričnim, je znatno pospešila miniaturizacijo mikrovalovnih vezij. To je omogočilo razvoj mobilne telekomunikacijske opreme, kjer se zaradi precejšnje zasedenosti nižje ležečih frekvenčnih območij, za prenos informacij uporabljajo predvsem frekvence v območju od 500 MHz do 15 GHz. Radarska oprema, satelitske antene, mobilni telefoni ter pagerji postajajo vse bolj dostopni širši množici potrošnikov, kar zvišuje dobičke v celi verigi proizvajalcev te opreme. To spodbuja nadaljni razvoj, posebna pozornost pa je posvečena razvoju materialov za dielektrične resonatorje. Materiali za proizvod-

njo mikrovalovnih keramičnih komponent se delijo v več razredov glede na njihovo dielektrično konstanto ter faktor kvalitete, ki opisuje energijske izgube v materialu. Za višja frekvenčna območja se uporabljajo materiali z dielektričnostmi od 20 do 40. Večinoma so to $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$, materiali iz sistema $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ali pa tako imenovani mikrovalovni perovskiti (npr. $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$). Dosegajo visoke faktorje kvalitete od 50000 do 200000.

V nižjih frekvenčnih območjih uporabljamo materiale z dielektričnostjo nad 85. S tem dosežemo primerno majhno dimenzijo dielektričnih resonatorjev. Večina takšnih mikrovalovnih keramičnih komponent se izdeluje iz materialov na osnovi sistema $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (v nadaljnjemvanju B-N-T), ki se jim za uravnavanje temperaturnega koeficienta reso-

nančne frekvence dodaja še Bi_2O_3 ¹ ali PbO ². Temperaturni koeficient takšne keramike mora znašati 0 ± 1 ppm/K, faktor kvalitete pa mora presegati vrednost 5000.

Spojina $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ brez dodatne stabilizacije ni obstojna. Razpada na $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in $\text{La}_2\text{Ti}_9\text{O}_{21}$. Obe spojini imata piroklorno strukturo, za katero je značilna nizka dielektrična konstanta. Že dolgo so poznane nekatere metode stabilizacije perovskitne spojine $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, pri katerih reduciramo Ti^{4+} v Ti^{3+} ali dodajamo alkalijske ione. Takšna stabilizacija izrazito negativno vpliva na dielektrične lastnosti spojine, zato je ta spojina postala zanimiv dielektričen material šele ob ugotovitvi, da jo je mogoče stabilizirati tudi z majhnim dodatkom LaAlO_3 .

V članku predstavljamo poleg razvoja novega mikrovalovnega materiala iz sistema $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tudi karakterizacijo dielektričnih lastnosti sestav iz veznice $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-LaAlO}_3$, postopek dopiranja teh sestav z Bi_2O_3 ter vpliv Bi_2O_3 na dielektrične lastnosti.

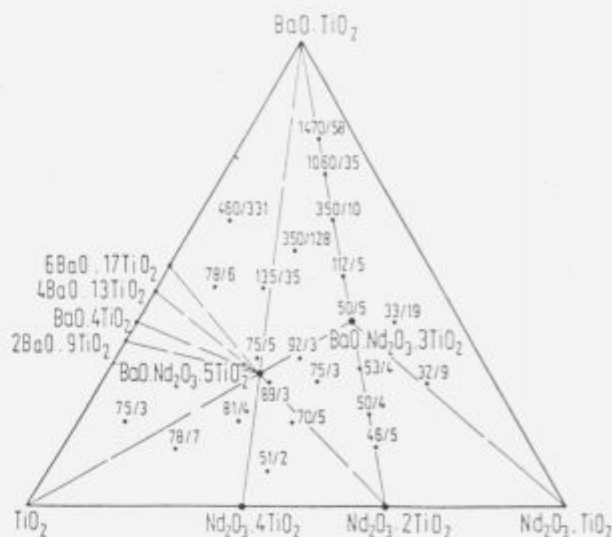
2 Sistem BaO - Nd₂O₃ - TiO₂

Večina že razvitih mikrovalovnih materialov na osnovi sistema $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se s svojo sestavo v faznem diagramu nahaja v področju med BNT4, N2T9 in NT2 (slika 1)². Temperaturna stabilnost takšnega mikrovalovnega materiala se uravnava z deležem NT2 faze. NT2 faza ima edina negativni temperaturni koeficient resonančne frekvence, ki kompenzira pozitivni koeficient ostalih faz. Slaba stran takšnega prilagajanja je v nizkem faktorju kvalitete faze NT2, ki znižuje celokupni faktor kvalitete. Pri našem delu smo se poskušali temu izogniti tako, da smo sestavo premaknili na veznico med BNT4 in BT4, temperaturni koeficient pa smo uravnavali z dodatkom Bi_2O_3 .

V prvi fazi dela smo prahove za mikrovalovno keramiko pripravljali po klasičnem keramičnem postopku s kalciniranjem. Najboljše mikrovalovne dielektrične lastnosti smo dosegali s keramiko, ki je vsebovala 90 % faze BNT4 in 10 % faze BT4. Ugotovili smo, da morajo biti, zaradi visokega parnega tlaka Bi_2O_3 pri povišanih temperaturah, časi sintranja kratki (15 minut). Dielektričnost takšne keramike je bila 88, kar je dovolj visoko, vendar pa faktor kvalitete ni presegel 3000, hkrati pa nam tudi temperaturnega koeficienta resonančne frekvence ni uspelo znižati pod 6 ppm/K.

Vzrok za nizek faktor kvalitete in visok temperaturni koeficient resonančne frekvence je predvsem v visoki stopnji nehomogenosti izhodnega prahu. To povzroči visoko vsebnost nezaželenih faz v sintrani keramiki. Na mikrovalovne dielektrične lastnosti posebej slabo vplivajo za barjem bogatejši polititanati (npr. B4T13, B6T17), kinastajajo kot reakcijski intermedijati med procesom termične obdelave.

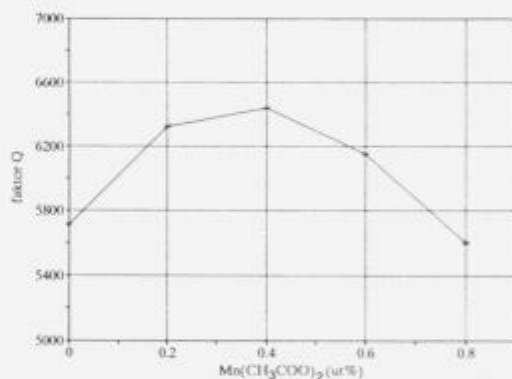
O'Bryan in sodelavci⁵ so na podoben problem naleteli pri razvoju mikrovalovne keramike iz sistema BT4-B2T9. Z luženjem praha v mineralnih kislinah jim je uspelo selektivno raztopiti z barijem bogatejšo spojino, ki so se tvorile med procesom kalcinacije. Ker se tudi pri našem delu sestava keramike nahaja v področju nastajana barijevih polititanatov, smo poskusili uporabiti isto metodo. Prah po kalciniranju smo lužili v 7.8 M raztopini HNO_3 tri ure.



Slika 1: Fazni diagram sistema BaO-Nd₂O₃-TiO₂.⁴

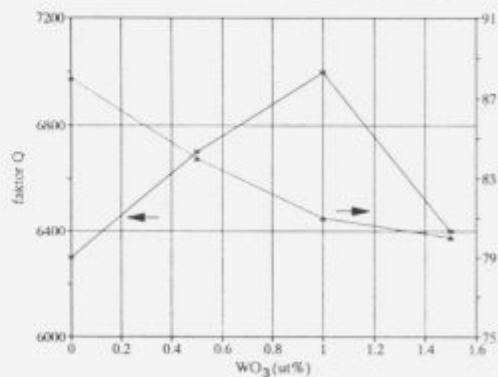
Figure 1: Phase diagram of the system BaO-Nd₂O₃-TiO₂.⁴

Sintiranje je potekalo 15 minut pri temperaturi 1320°C. Dielektričnost tako pripravljene keramike je ostala enako visoka (nad 88), faktor kvalitete se je zvišal na 5800, temperaturni koeficient resonančne frekvence pa se je znižal na 0(±3) ppm/K.



Slika 2: Vpliv dodatka $Mn(CH_3COO)_2$ na faktor kvalitete keramike na osnovi sistema $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$

Figure 2: Influence of addition of $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ on the Q-value of ceramics based on the $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system



Slika 3: Vpliv dodatka WO_3 na mikrovalovne lastnosti keramike na osnovi sistema $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Figure 3: Influence of addition of WO_3 on the microwave properties of ceramics based on the $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system

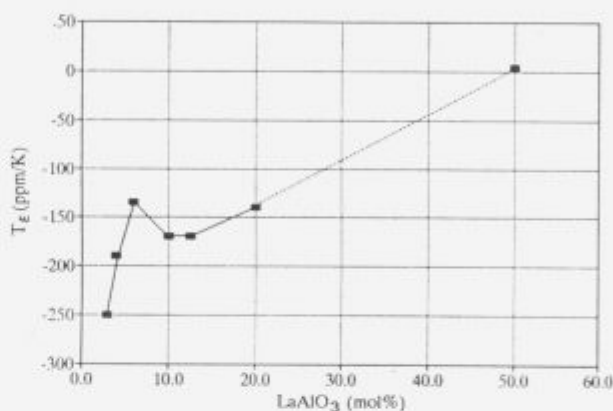
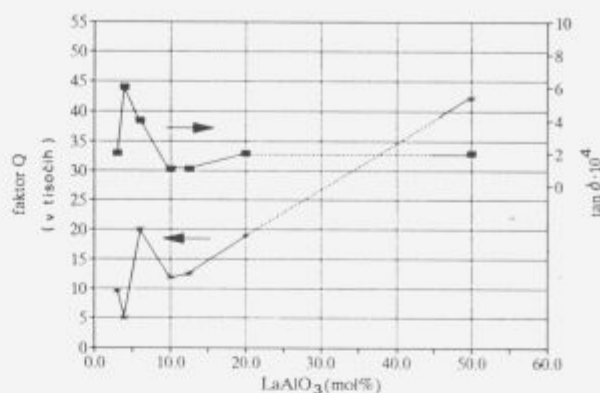
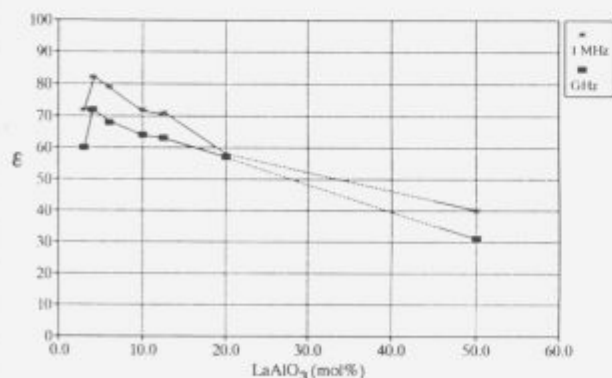
Nadaljnje izboljšanje faktorja kvalitete lahko dosežemo z dodatki, kot sta MnO_2 in WO_3 . Ker je količina dodanega MnO_2 majhna, smo v našem primeru zaradi boljše porazdelitve mangana dodajali vodotopen $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Ugotovili smo, da je optimalen dodatek 0.4 ut% $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. V tem primeru se faktor kvalitete zviša na 6400, medtem ko ostale mikrovalovne dielektrične lastnosti ostanejo nespremenjene (slika 2). Poleg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ smo dodajali mikrovalovni keramiki še WO_3 . Ob dodatku 1 ut% WO_3 se faktor kvalitete še dodatno zviša na 7000, vendar ob tem pride do znižanja dielektričnosti na 80 (slika 3).

3 Sistem $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3

Dielektrične meritve vzorcev z različno vsebnostjo LaAlO_3 so zajemale meritve dielektričnosti, temperaturnega koeficienta dielektrične konstante in dielektričnih izgub pri 1 MHz ter meritve faktorja kvalitete in dielektričnosti v mikrovalovnem področju. Meritve so bile izvedene na vzorcih s 3, 4, 6, 10, 12.5, 20 in 50 mol% LaAlO_3 (slika 3).

Pri vzorcu s 3 mol% LaAlO_3 stabilizacija perovskitne faze ni popolna. Vzorec vsebuje nizkodielektrične piroklorne faze, kar se odraža na izmerjeni dielektričnosti, ki znaša 60/72 (GHz/MHz). V vzorcu s 4 mol% LaAlO_3 ni več prisotnih piroklornih faz, zato je dielektričnost višja (68/82). Nadaljnje višanje vsebnosti LaAlO_3 povzroča nižanje dielektričnosti, tako da ima vzorec s 50 mol% LaAlO_3 dielektričnost le 31/40. Dielektričnost čistega LaAlO_3 , merjena pri 1 MHz, je 13^{-3} .

Iz meritev dielektričnih izgub je razvidno, da so večinoma nizke ($\tan \delta = 1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$), razen pri sestavi s 4 mol% LaAlO_3 , kjer je zgoščevanje keramike slabo, hkrati pa se pojavi tudi znaten delež reduciranega Ti^{3+} . Tudi faktor kvalitete se z višanjem vsebnosti LaAlO_3 na splošno povečuje. Izstopa vzorec s 6 mol% LaAlO_3 , saj ima faktor kvalitete kar 20000.



Slika 4: Dielektrične meritve različnih vzorcev s sestavo iz sistema $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3 ; a) dielektričnost, b) faktor Q in $\tan \delta$, c) temperaturni koeficient dielektričnosti

Figure 4: Dielectric measurements of different samples based on the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3 system; a) permittivity, b) Q-value and $\tan \delta$, c) temperature coefficient of permittivity

Temperaturni koeficient dielektrične konstante se z višanjem vsebnosti LaAlO_3 viša. Pri sestavi s 6 mol% LaAlO_3 opazimo lokalni maksimum, po katerem temperaturni koeficient upade za približno 50 ppm/K, vendar začne takoj zatem spet naraščati. Pri sestavi s 50 mol% LaAlO_3 znaša temperaturni koeficient že +4 ppm/K.

Rezultate dielektričnih merjenj lahko strnemo v ugotovitve, da so dielektrične lastnosti vzorcev z vsebnostjo LaAlO_3 okoli 50 mol% zelo obetavne, saj je takšna keramika po svojih lastnostih podobna komercialno dosegljivim materialom istega tipa. Pri vzorcih z nižjo vsebnostjo LaAlO_3 je osnovni problem nizek temperaturni koeficient dielektrične konstante.

V nadaljnjem delu smo poskušali temperaturni koeficient zvišati z dopiranjem z Bi_2O_3 . Bi_2O_3 naj bi se v $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ vgrajeval pri njegovem nastajanju, ne pa s kasnejšo difuzijo v to fazo. Ker poteka sinteza $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ pri temperaturah okoli 1400°C, je v izhodnem prahu izredno težko obdržati Bi_2O_3 , saj ima pri teh temperaturah visok parni tlak. Sintezo zato izvajamo v zaprti posodi iz kremenca. Temperaturni koeficient dielektričnosti kontroliramo s spreminjanjem parametrov termične obdelave. V primeru, ko vsebuje keramika 12 mol% Bi_2O_3 , znaša temperaturni koeficient -20 ppm/K, dielektričnost, merjena pri 1 MHz, pade iz 82 na 75, dielektrične izgube pa znašajo $1 \cdot 10^{-4}$.

4 Zaključek

Razvili smo mikrovalovno keramiko iz sistema $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Sestava te keramike se nahaja na veznici med BNT4 in BT4. Uravnavanje temperaturnega koeficienta dielektrične konstante smo dosegli z dodatkom Bi_2O_3 , nadaljnje zvišanje faktorja kvalitete pa z dodatkom $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Dielektričnost takšne keramike znaša 88, faktor kvalitete 6400, temperaturni koeficient resonančne frekvence pa $0 (\pm 3)$ ppm/K. Faktor kvalitete lahko z dodatkom 1 ut% WO_3 zvišamo celo na 7000, vendar se ob tem dielektričnost zniža na 80.

Dielektrične meritve keramike s sestavo iz veznice $\text{La}_{20}\text{TiO}_3\text{-LaAlO}_3$ so pokazale, da ima keramika s 50 mol% LaAlO_3 mikrovalovne lastnosti, primerljive z lastnostmi komercialno dosegljivih mikrovalovnih keramik. Nizek temperaturni koeficient dielektričnosti sestave s 4 mol% LaAlO_3 smo uspeli zvišati iz -250 ppm/K na -20ppm/K z dopiranjem z Bi_2O_3 . Dielektričnost takšne keramike je znašala 75, $\tan \delta$ pa $1 \cdot 10^{-4}$.

5 Literatura

- ¹ D. Kolar, S. Gaberšček, Z. Stadler, D. Suvorov; *Ferroelectrics*; 27, 1980, 269-272
- ² K. Wakino, K. Minai, H. Tamura; *J. Am. Ceram. Soc.*; 67, (4), 1984, 278-281
- ³ S. Škapin; Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, FNT, december 1992
- ⁴ D. Kolar, S. Gaberšček, D. Suvorov; *Ber. Dt. Keram. Ges.*; 55, (7), 1978, 346-348
- ⁵ H. M. O'Bryan, jr., J. Thomson, J. K. Plourde; *Ber. Dt. Keram. Ges.*; 55, (7), 1978, 348-351