

Dielektrične značilnosti spojin tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ (RE=La-Gd)

Dielectric Features of the $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ (RE=La-Gd)

Valant M.¹, D. Suvorov, IJS, Ljubljana

Razvili smo mikrovalovno keramiko na osnovi spojine $Ba_{4.5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$. Temperaturni koeficient resonančne frekvence (T_f) smo najprej uravnavali z dodajanjem Bi_2O_3 ter hkratnim nižanjem vsebnosti Nd_2O_3 . Najnižji T_f (+15 ppm/K) je imela keramika, kjer je 15mol% Nd^{3+} zamenjanih z Bi^{3+} . Nadaljnje uravnavanje T_f lahko natančno kontroliramo z dodatkom $Ba_{4.5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$. Spojina ima negativni T_f , vendar tudi nižjo dielektričnost. Z uporabo do 20wt% $Ba_{4.5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ lahko kontroliramo T_f v področju med +15 in -6ppm/K, pri čemer se dielektričnost niža od 99 do 90. Faktor kvalitete se skoraj ne spreminja in ostaja pri vseh vzorcih višji od 5000.

Ključne besede: dielektriki, mikrovalovna keramika, oksidi redkih zemelj, titanati

Microwave ceramics based on the $Ba_{4.5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$ composition was developed. In the first stage the temperature coefficient of resonant frequency was adjusted by the addition of Bi_2O_3 and by the simultaneously decrease of Nd_2O_3 contents. The lowest T_f (+15 ppm/K) showed ceramics with 15mol% of Nd^{3+} substituted by Bi^{3+} . Further suppression of T_f can be achieved by $Ba_{4.5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ addition. $Ba_{4.5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ shows negative T_f but also lower permittivity. By addition up to 20wt% of $Ba_{4.5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$ the temperature coefficient can be closely controlled in the range from +15 ppm/K to -6ppm/K. Permittivity decreases from 99 to 90 while Q-value remains higher than 5000.

Key words: dielectrics, microwave ceramics, rare earth oxides, titanates

1. Uvod

Razvoj brezžične telekomunikacijske opreme, delujoče v mikrovalovnem frekvenčnem področju, je v prihodnosti odvisen predvsem od razvoja novih kompaktnih in zanesljivih mikrovalovnih vezij. Pomembno komponento predstavljajo mikrovalovni dielektrični resonatorji, filtri in substrati, s katerimi je mogoče doseči ustrezno miniaturizacijo ter optimizacijo vezij. V ta namen je potrebno razviti mikrovalovne dielektrične materiale z dielektrično konstanto od 30 do več kot 80.

Visokodielektrični mikrovalovni materiali se uporabljajo največ v frekvenčnem območju med 0.5 GHz ter 4 GHz. Faktor kvalitete takšnih materialov, ki je obratno sorazmeren energijskim izgubam mikrovalovnega resonatorja pri resonančni frekvenci, mora biti višji od 4500. Temperaturna odvisnost dielektričnosti (T_f) povzroča temperaturno odvisnost resonančne frekvence (T_f). Komercialno uporaben material mora imeti T_f med -10 ter +15 ppm/K, ob tem pa je potrebno T_f v tem intervalu kontrolirati na 1 ppm/K natančno.

Visokodielektrični mikrovalovni materiali so izdelani predvsem na osnovi spojin tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$. Dielektrične lastnosti teh spojin so deloma odvisne od vrste redke zemlje. Medtem, ko je faktor kvalitete v celi seriji spojin skoraj enak

(približno 2000 merjeno pri 5 GHz), se dielektričnost rahlo niža, kot posledica nižanja polarizabilnosti (α) redkih zemelj od La proti Eu. Z zamenjavo redke zemlje se najbolj spremeni temperaturni koeficient dielektričnosti T_f (tabela 1). Tako ima spojina z lantanom dielektričnost 115 in T_f kar -700 ppm/K, pri spojinah z europijem pa se dielektričnost zniža na 78, T_f pa ima že pozitivno vrednost (+85 ppm/K). Zadnji v vrsti redkih zemelj, ki še tvori spojino tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ je gadolinij. V literaturi se pojavljajo različni podatki o stehiometriji omejenih spojin. Nekateri navajajo, da je $x=0$, drugi pa da je $x=1.5$. Podatkov o dielektričnih lastnostih te spojine v literaturi nismo zasledili.

Tabela 1: Dielektrične lastnosti spojin tipa $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ merjene pri 1MHz

Table 1: Dielectric properties of the $Ba_{6-x}RE_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ -type of compounds measured at 1MHz

RE	α ($\text{\AA}^{-1}$)	k'	T_f (ppm/K)
La	6.07	115	-700
Ce	6.15	-	-
Pr	5.32	90	-315
Nd	5.01	85	-120
Pm	-	-	-
Sm	4.74	80	+30
Eu	4.53	78	+85
Gd	4.37	-	-

¹ mag. kem. Matjaž VALANT
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

Namen našega dela je razvoj visokodielektrične ($k' < 85$) mikrovalovne keramike. Spojine tipa $Ba_{0.5}RE_{0.5/2/3}Ti_{18}O_{54}$ imajo dovolj visoko dielektričnost ter primerno nizke dielektrične izgube, temperaturni koeficient resonančne frekvence teh spojin pa je mogoče uravnati z uporabo izostrukturalnih spojin z nasprotnim T_f oziroma z uporabo dopantov, kot so Ca, Sr, Pb ali Bi. Opisan je razvoj materiala na osnovi $Ba_{0.5}Nd_{0.5}Ti_{18}O_{54}$ dopiranega z bizmutom in $Ba_{0.5}Gd_{0.5}Ti_{18}O_{54}$.

2. Priprava vzorcev

Keramiko na osnovi spojine $Ba_{0.5}Nd_{0.5}Ti_{18}O_{54}$ (BNT4) smo pripravili iz kemijsko čistih ($>99.9\%$) reagentov. Ustrezno razmerje TiO_2 , $BaTiO_3$, $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ in $Nd_2O_3 \cdot 2TiO_2$ smo homogenizirali ter kalcinirali 6 ur pri temperaturi $1150^\circ C$. Kalcinat smo mleli do velikosti delcev nekaj mikronov ter mu dodali $Ba_{0.5}Gd_{0.5}Ti_{18}O_{54}$ (BGT4). Homogenizirano zmes smo nato oblikovali v kolote s premerom 10 mm in višino 4 mm. Sintranje je potekalo 15 minut pri temperaturi $1320^\circ C$.

Za sintezo dodatka $Ba_{0.5}Gd_{0.5}Ti_{18}O_{54}$ smo uporabili kemijsko čiste reagente $BaTiO_3$, TiO_2 in Gd_2O_3 . Ustrezno razmerje reagentov smo najprej homogenizirali. Kalcinacija je potekala 10 ur pri temperaturi $1200^\circ C$. Z rentgensko difrakcijo ter mikroanalizo smo ugotovili, da je pripravljen kalcinat enofazen. Kalcinat smo nato zmelili in ga v ustreznem razmerju dodali prahu za pripravo keramike na osnovi spojine BNT4.

3. Rezultati in diskusija

Večina visokodielektričnih materialov z dielektričnostjo nad 85 je izdelanih na osnovi spojine BNT4. Wakino s sodelavci je določil mikrovalovne dielektrične lastnosti spojine BNT4. Dielektričnost, merjena pri 3 GHz, znaša 80,8, faktor kvalitete pa 3500. Precej visok T_f te spojine (tabela 1) je potrebno znižati na zahtevano vrednost z uporabo dopantov. Pri izbiri dopantov za uravnavanje T_f je pomembno, da obdržimo dovolj visoko dielektričnost in faktor kvalitete. T_f keramike na osnovi spojine BNT4 smo najprej uravnavali z dodatkom Bi_2O_3 . Bi^{3+} , ki se vgrajuje v kristalno strukturo spojine BNT4, povzroča nižanje T_f , hkrati pa se zaradi visoke polarizabilnosti Bi^{3+} ($6.12 \text{ \AA}^3$) dielektričnost znatno zviša. Fazna sestava keramike ostaja nespremenjena, če je ostajal nespremenjen skupni delež Bi_2O_3 in Nd_2O_3 v keramiki in če

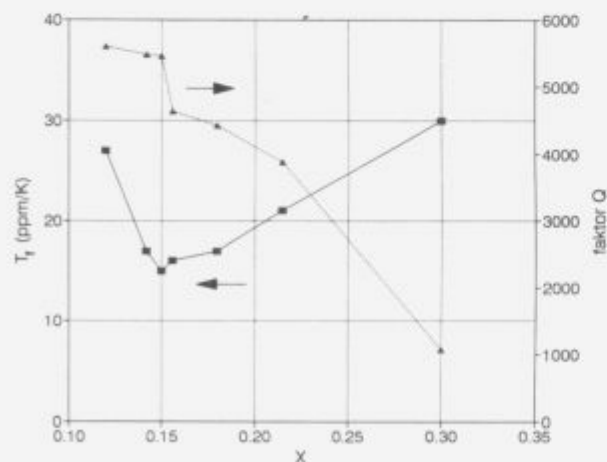
ni bila presežena trdna topnost. Sestavo smo torej spreminjali tako, da smo hkrati z višanjem deleža Bi_2O_3 nižali delež Nd_2O_3 .

Iz slike 1 je razvidno, da se T_f keramike na osnovi BNT4 z višanjem koncentracije Bi^{3+} niža. Najnižjo vrednost doseže, ko je 15 mol% Nd^{3+} v spojini BNT4 zamenjanega z Bi^{3+} . Takšna keramika ima $T_f +15 \text{ ppm/K}$, dielektričnost 99 ter faktor kvalitete 5500 (1 GHz). Nadaljnje višanje vsebnosti Bi^{3+} povzroči tvorbo nove, z bizmutom bogatejša faze, kar kaže na dejstvo, da je bila presežena meja trdne topnosti. Pojav dodatne faze vpliva na mikrovalovne dielektrične lastnosti, saj se začne T_f ponovno višati, faktor kvalitete pa se znatno zniža. Eksperimenti tako kažejo, da le vgrajevanje Bi^{3+} v kristalno strukturo BNT4 omogoča nižanje T_f in je zato smiselno dodajanje Bi_2O_3 samo do meje trdne topnosti. Seveda na tak način ne moremo povsem uravnati T_f , zato je potrebno za dokončno optimizacijo T_f uporabiti še druge dopante.

Nadaljnje znižanje T_f z Bi dopirane keramike na osnovi spojine BNT4 (v nadaljevanju BBNT4) smo v našem primeru dosegli z uporabo dodatka BGT4. Kot je razvidno iz tabele 1 se z manjšanjem ionskega radija redkih zemelj, vgrajenih v spojino tipa $Ba_{0.5}RE_{0.5/2/3}Ti_{18}O_{54}$, znatno spreminja T_f . Če pri spojini s Sm ter nato tudi pri spojini z Eu doseže T_f negativne vrednosti. Ker ima Gd še manjši ionski radij in tudi tvori spojino omenjenega tipa lahko pričakujemo še bolj negativni T_f te spojine. S tem bi BGT4 glede na lastnosti postal zelo primeren dodatek za uravnavanje T_f keramike na osnovi BBNT4. Gd ima tudi to prednost, da kaže v primerjavi z ostalimi dopanti (Ca, Sr) višjo polarizabilnost, ki pa je kljub vsemu nižja od Nd ($a(\text{Ca})=3.16 \text{ \AA}^3$, $a(\text{Sr})=4.24 \text{ \AA}^3$, $a(\text{Nd})=5.01 \text{ \AA}^3$, $a(\text{Gd})=4.37 \text{ \AA}^3$).

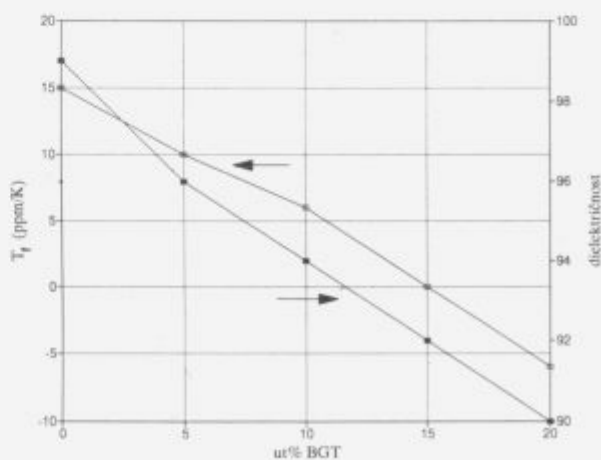
Meritve mikrovalovnih dielektričnih lastnosti vzorcev BBNT4, ki smo jim dodali do 20 ut% BGT4 so pokazale, da se T_f učinkovito niža (slika 2). Faktor kvalitete se bistveno ne spreminja in ostaja pri vseh vzorcih višji od 5000. Dielektričnost se z višanjem vsebnosti BGT4 nekoliko niža, vendar ostaja primerno visoka (>90).

Mikrovalovne lastnosti opisane keramike vsekakor izpolnjujejo zahteve proizvajalcev in uporabnikov visokodielektričnih mikrovalovnih keramičnih komponent. Posebne prednosti tega materiala so predvsem zelo natančna in enostavna kontrola T_f v širokem intervalu od $+15$ do -6 ppm/K ter visoka dielektričnost ob zadovoljivo visokem faktorju kvalitete.



Slika 1: Mikrovalovne dielektrične lastnosti keramike s sestavo $Ba_{0.5}(Nd_{1-x}Bi_x)Ti_{18}O_{54}$ v odvisnosti od x

Figure 1: Microwave dielectric properties of the ceramics with $Ba_{0.5}(Nd_{1-x}Bi_x)Ti_{18}O_{54}$ composition as a function of x



Slika 2: Mikrovalovne dielektrične lastnosti keramike na osnovi spojine BBNT4 z različno vsebnostjo BGT4

Figure 2: Microwave dielectric properties of the BBNT4-based ceramics with different BGT4 contents

4. Zaključek

Pri razvoju mikrovalovne keramike na osnovi spojine $Ba_{0.95}Nd_{0.05}Ti_{1.8}O_{5.4}$ je posebej pomembno doseči zahtevan T_f , pri čemer mora dielektričnost ostati dovolj visoka. V ta namen smo T_f omenjene keramike delno uravnavali z dodatkom Bi_2O_3 . Po izmenjavi 15mol% Nd^{3+} z Bi^{3+} je T_f znašal 15ppm/K, dielektrična konstanta pa 99. Nadaljnje uravnavanje in natančno kontrolo T_f smo dosegli na način, ki ga v literaturi ne zasledimo, to je z dodatkom $Ba_{0.95}Gd_{0.05}Ti_{1.8}O_{5.4}$. Opravljene raziskave so pokazale, da ima spojina negativni T_f , vendar zaradi nižje polarizabilnosti Gd tudi nižjo dielektričnost. Z dodatkom do 20at% $Ba_{0.95}Gd_{0.05}Ti_{1.8}O_{5.4}$ lahko kontroliramo T_f v področju med +15 in -6ppm/K, pri čemer se dielektričnost niža od 99 do 90. Faktor kvalitete se znatno ne spreminja in ostaja pri vseh vzorcih višji od 5000. Dosežene mikrovalovne dielektrične lastnosti izpolnjujejo vse zahteve potencialnih uporabnikov in so popolnoma primerljive oziroma celo boljše od lastnosti izdelkov svetovnih proizvajalcev.

5. Literatura

- ¹ R. G. Matveeva et al.: Refinement of the Composition and Crystal Structure of $Ba_{0.95}Pr_{0.05}Ti_{1.8}O_{5.4}$; *Zh. Neorg. Khim.*, 29, 1984, 31
- ² M. B. Varfolomeev et al.: Sintez i oblasti gomogenosti faz $Ba_{0.95}Ln_{0.05}Ti_{1.8}O_{5.4}$; *Zh. Neorg. Khim.*, 33, 1988, 1070
- ³ L. P. Mudrolubova et al.: Keramičeskie materialy na osnove soedinenii $BaLnTi_2O_{12}$ dlia visokochastotnih kondenzatorov; *Elektr. tehnika, Ser. Radiodetaili - Radio Komp.*, 46, 1982, 3
- ⁴ K. Fukuda et al.: Influence of Rare Earth Ions on $BaO-TiO_2$ -Rare Earth Oxide Ceramics for Microwave Applications; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 1993, 1712
- ⁵ E. C. Razgon et al.: O titanatah baria i nekotarih redkozemeljnjih elementov; *Zh. Neorg. Khim.*, 25, 1980, 2298
- ⁶ R. D. Shannon: Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides; *J. Appl. Phys.*, 73, 1993, 348
- ⁷ K. Wakino et al.: Microwave Characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonators; *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, 278