

Получение и диэлектрические свойства керамических материалов на основе системы $ZnO - MgO - TiO_2$

Г. К. Савчук, А. Л. Карпей, А. К. Летко

Рассмотрены условия получения микроволновой керамики на основе системы $ZnO - MgO - TiO_2$. Исследованы диэлектрические свойства керамик, показана перспективность их использования для малогабаритных активных антенн. Для изготовленных керамических GPS – ГЛОНАСС антенных элементов с диэлектрической проницаемостью 17,6 и толщиной 4,2 мм резонансная частота составляет 1,581 ГГц, ширина полосы пропускания по уровню коэффициента стоячей волны (КСВ) 2 дБ — 1,5668 – 1,6059 ГГц.

Ключевые слова: высокочастотная керамика, система $(Zn_{1-x}Mg_x) - Ti - O$, антенные элементы, диэлектрические свойства.

As a result of investigation the synthesis conditions of the microwave ceramics on the basis of the $ZnO - MgO - TiO_2$ system are studied. The dielectric properties of ceramics are investigated, perspectives of their use for compact active antennas are shown. For ceramic GPS – GLONASS antenna elements with permittivity 17.6 and a thickness of 4.2 mm is the resonance frequency 1.581 GHz of bandwidth for the level of the standing wave ratio 2 dB — 1,5668 – 1,6059 GHz.

Keywords: microwave ceramics, system $(Zn_{1-x}Mg_x) - Ti - O$, element of antenna, dielectric properties.

Введение

В сверхвысокочастотных (СВЧ) устройствах различного назначения широко применяют такие элементы СВЧ электроники, как резонаторы, фильтры, малогабаритные антенны и т.д. Как правило, основу перечисленных элементов составляет керамика.

В подавляющем большинстве случаев в качестве антенных элементов выступают микрополосковые керамические патч-элементы. Керамические материалы, которые используют для изготовления керамических элементов (КЭ) малогабаритных антенн, работающих одновременно в диапазонах GPS и ГЛОНАСС, наряду с миниатюризацией антенны должны обеспечивать эффективность ее работы.

Миниатюризация антенны обеспечивается за счет высокой диэлектрической проницаемости (ϵ) керамического материала. Однако с ростом ϵ снижается значение эффективности антенны вызванное ростом мощности отраженной электромагнитной волны от границы раздела поверхности керамической антенны с воздухом, пропорционально увеличению

ϵ [1]. Теоретические вычисления, выполненные для ряда моделей антенн, показали, что приемлемое значение для эффективности антенны должно быть не менее 70 % [1]. Для обеспечения такой эффективности антенны в полосе пропускания GPS – ГЛОНАСС сигнала, которая охватывает диапазон частот 1,570 – 1,610 ГГц, необходимы керамические материалы с высокой температурной стабильностью диэлектрической проницаемости, при этом ее значение должно быть $\epsilon < 30$ [1].

Керамические материалы на основе бинарной системы $Zn_2TiO_4 - TiO_2$ имеют диэлектрическую проницаемость порядка 22 – 29, тангенс угла диэлектрических потерь — $tg\delta \sim (1 - 5) \cdot 10^{-4}$, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (ТК ϵ) составляет $(4 - 16) \cdot 10^{-6} C^{-1}$ [2]. При этом ширина полосы пропускания малогабаритных микрополосковых антенн, изготовленных на их основе, не соответствует полосе частот GPS – ГЛОНАСС сигнала.

СВЧ керамические материалы со значениями ТК ϵ близкими к нулю, $\epsilon < 30$ и обеспечивающие полосу пропускания GPS – ГЛОНАСС сигнала порядка

40 МГц, можно получить в системе $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{-Ti-O}$ [3] на основе твердых растворов состава $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$ и TiO_2 . В зависимости от условий получения такие керамики могут быть трехфазными при различном содержании магния. Нелегированные керамики содержат три фазы при $x > 0,25$ [4], в то время как легированные оксидами висмута и ванадия — при $x \geq 0,2$ [5, 6].

Цель данной работы — исследование условий получения и диэлектрических свойств керамических СВЧ материалов на основе твердых растворов $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$ и TiO_2 .

Экспериментальная часть

Керамические образцы на основе твердых растворов титанатов цинка при частичном замещении ионов цинка ионами магния были получены в лаборатории электронной керамики НПО НПЦ по материаловедению НАН Беларуси (г. Минск).

В качестве исходных компонентов для синтеза твердых растворов $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$ использовали высокочистые оксиды TiO_2 , ZnO и MgO . Наличие ионов магния Mg^{+2} (ионный радиус — $0,64 \text{ \AA}$ [7]), замещающих в титанатах цинка ионы цинка Zn^{+2} (ионный радиус — $0,75 \text{ \AA}$), приводило к снижению диэлектрической проницаемости керамик и расширению полосы пропускания керамических антенных элементов на их основе. Содержание оксида магния вычисляли исходя из доли замещающегося оксида цинка.

Основываясь на результатах проведенных исследований технологических и механических характеристик порошковых шихт, полученных в различном смешительном оборудовании [8], смешивание исходных компонент для синтеза смесей твердых растворов $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$ и TiO_2 проводили на вибрационной мельнице с использованием тонкодисперсного помола. Измельчение синтезированных порошков перед стадией спекания осуществляли на планетарной мельнице. Уникальность указанного технологического приема в том, что он позволил сократить продолжительность смешивания исходных компонентов с 24 до 12 ч, а время помола синтезированных порошков — с 24 ч до 45 мин [3 – 6]. Это в свою очередь привело как к значительному снижению энергозатрат, так и к уменьшению продолжительности технологического процесса при получении керамических СВЧ материалов.

Синтез смесей твердых растворов $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$ и TiO_2 осуществляли на воздухе в алундовых тиглях методом твердофазных реакций при

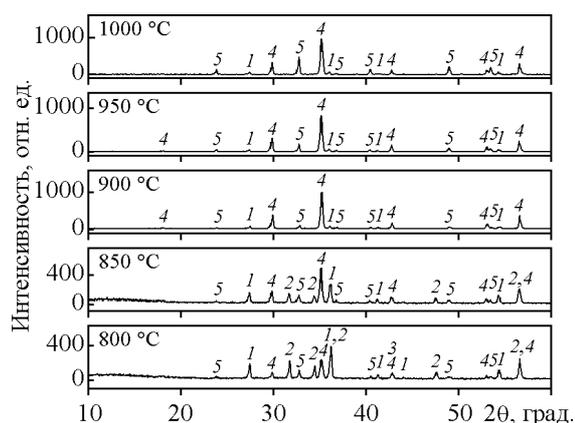


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3 - (\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4 - \text{TiO}_2$, синтезированных при различных температурах: 1 — TiO_2 , 2 — ZnO , 3 — MgO , 4 — $(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{TiO}_4$, 5 — $(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})\text{TiO}_3$.

температурах 800 – 1000 °С, время синтеза составляло 2 – 8 ч (рис. 1).

Вторая стадия при получении керамических материалов — это спекание синтезированных порошков. Для этого производили помол синтезированных порошков в течение 30 – 60 мин на планетарной мельнице в среде изопропилового спирта, после чего порошки высушивали при температуре 120 °С. Из высушенных порошков при давлении 100 МПа прессовали таблетки диаметром 8 или 12 мм и спекали при температурах 1100 – 1200 °С в течение 2 – 6 ч. С целью образования жидкофазной прослойки между зёрнами перед помолом на стадии спекания сверх стехиометрии вводили оксид висмута в количестве 1 масс. %.

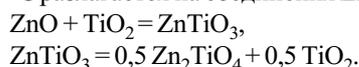
Фазовый состав получаемых образцов после процессов синтеза и спекания контролировали по интенсивностям рентгеновских пиков с использованием компьютерных программ для обчета спектров (“Аист” [9] и ”GSAS” [10]). Рентгеноспектральный микроанализ проводили методом дифракции отраженных электронов с использованием детектора фирмы “Rontec” (Германия). Поскольку интенсивность квантов характеристического рентгеновского излучения для каждого химического элемента пропорциональна концентрации данного элемента в анализируемом объеме, то это позволило определить химический состав исследуемых образцов. Погрешность количественного определения фазового состава образцов в зависимости от метода составляла 6 – 8 %.

Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен исследуемых керамических материалов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO фирмы “Карл

Цейсс". Диэлектрические измерения керамических образцов при комнатной температуре на частоте 1 МГц проводили с помощью моста E7-12. Частотную зависимость КСВ для керамических элементов малогабаритных антенн измеряли с помощью анализатора E5071C (фирма Agilent Technologies).

Результаты и их обсуждение

Согласно фазовой диаграмме системы ZnO – TiO₂ [9] при температуре 700 °С образуется соединение ZnTiO₃, которое является нестабильным и при 945 °С разлагается на соединения Zn₂TiO₄ и TiO₂:



При введении в систему Zn – Ti – O оксида магния, ионы магния становятся дефектами замещения, соединение (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃ оказывается более стабильным, процесс его разложения замедляется и при $x \geq 0,2$ синтезированные образцы содержат не две, а три фазы: (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃, (Zn_{1-x}Mg_x)₂TiO₄ и TiO₂ (рис. 1, табл. 1), соотношение которых изменяется в зависимости от доли замещенных ионов цинка, температуры синтеза и способа смешивания исходных компонент. Количество фазы

(Zn_{1-x}Mg_x)₂TiO₄ в синтезированных порошках не зависит от температур синтеза и способа смешивания превышает содержание фазы (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃ (табл. 1). По результатам рентгенофазового анализа оптимальной температурой для синтеза трехфазных образцов системы (Zn_{1-x}Mg_x) – Ti – O при содержании магния $x = 0,2$ является температура 950 °С.

По результатам рентгенографических исследований после спекания трехфазность сохраняют СВЧ керамики состава (Zn_{0,8}Mg_{0,2})TiO₃ – (Zn_{0,8}Mg_{0,2})₂TiO₄ – TiO₂ (табл. 2), при этом соотношения фаз изменяются. Оценки величины добротности керамик Q по логарифмическому закону Лихтенеккера для многокомпонентных систем ($Q = 1/\text{tg}\phi$, где ϕ — угол диэлектрических потерь) [11] показали, что снижение тангенса угла диэлектрических потерь будет происходить только в том случае, если содержание фазы (Zn_{0,8}Mg_{0,2})₂TiO₄ будет превышать содержание фазы (Zn_{0,8}Mg_{0,2})TiO₃. Для того чтобы температурный коэффициент диэлектрической проницаемости керамик был близок к нулю содержание обеих фаз должно быть примерно одинаковым. Экспериментальные результаты (табл. 2) подтверждают справедливость проведенных оценочных расчетов. Данные, представленные в табл. 2, говорят о том, что

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных порошков состава (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃ – (Zn_{1-x}Mg_x)₂TiO₄ – TiO₂

Температура синтеза, °С	Способ смешивания	Содержание фазы, масс. %		
		(Zn _{1-x} Mg _x) ₂ TiO ₄	(Zn _{1-x} Mg _x)TiO ₃	TiO ₂
900	ручной помол	85	9	6
950	ручной помол	79	16	5
900	вибропомол 8 ч	55	35	10
950	вибропомол 8 ч	60	33	7
1000	вибропомол 8 ч	58	37	5

Таблица 2

Фазовый состав и диэлектрические свойства керамик состава (Zn_{0,8}Mg_{0,2})TiO₃ – (Zn_{0,8}Mg_{0,2})₂TiO₄ – TiO₂, полученных при условиях: вибропомол – 8 ч; синтез – 950 °С, 4 ч; помол на планетарной мельнице “Санд” – 45 мин

Температура спекания, °С	Добавка Вi, масс. %	ε	tgδ	Соотношение фаз (Mg _{0,2} Zn _{0,8}) ₂ TiO ₄ /Mg _{0,2} Zn _{0,8} TiO ₃ /TiO ₂ , масс. %	Содержание фазы (Mg _{0,2} Zn _{0,8}) ₂ Ti ₃ O ₈ , масс. %
1100		14,05	0,012	37/51/12	
1120		17,06	0,01	42/46/12	
1140		18,18	0,01	48/38/14	
1160		20,16	0,01	43/42/15	
1180		20,34	0,015	51/34/15	
1200		20,34	0,009	71/6/11	12
1220		20,53	0,007	63/13/8	16
1240		21,35	0,01	58/9/4	28
1260		21,46	0,01	61/5/0	34
1080	1	17,23	0,008	38/55/7	
1100	1	18,73	0,006	33/54/13	
1120	1	25,49	0,001	38/49/12	
1140	1	26,45	0,008	42/47/11	
1160	1	24,07	0,009	37/48/15	
1180	1	23,35	0,007	55/33/12	

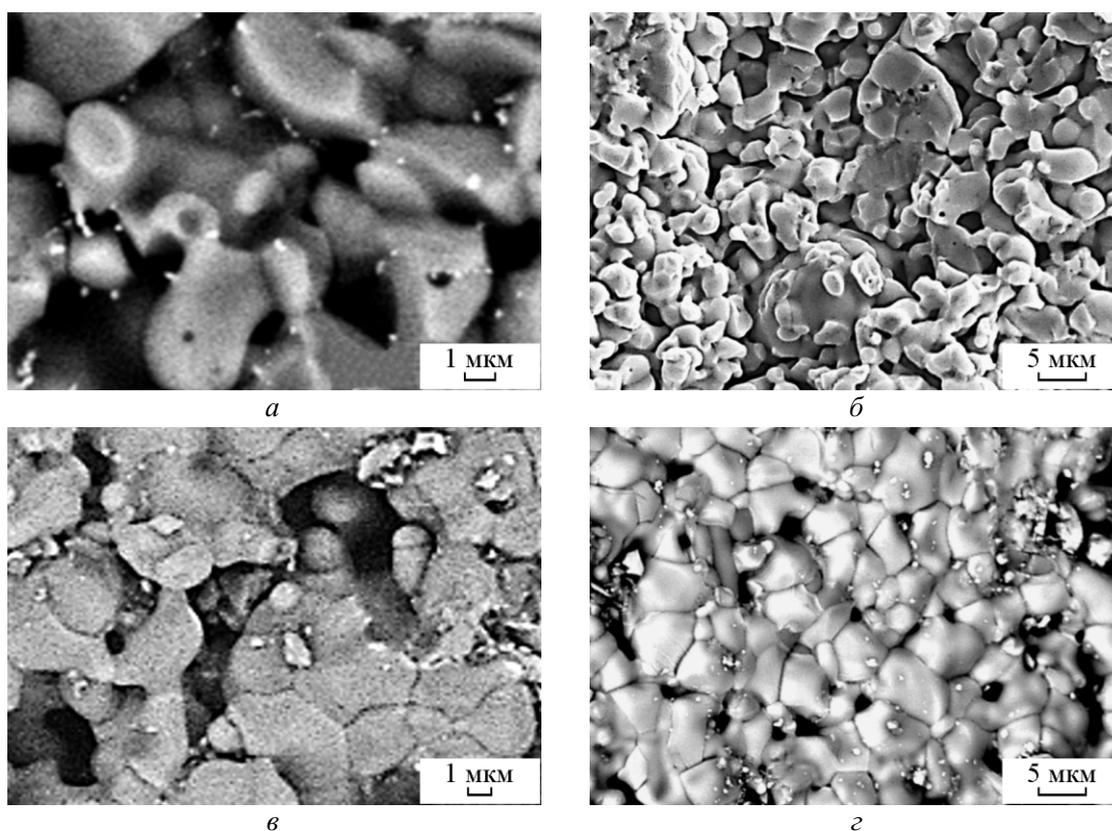


Рис. 2. Микроструктуры керамик на основе твердых растворов $(Zn_{0,8}Mg_{0,2})TiO_3-(Zn_{0,8}Mg_{0,2})_2TiO_4-TiO_2$ в зависимости от температуры спекания, °C: а – 1100, б – 1120, в – 1160, г – 1200.

получить керамические образцы с низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь на керамических нелегированных образцах можно только при высоких температурах (1200 – 1220 °C), при этом образцы становятся четырехфазными. При низких температурах спекания (1120 – 1140 °C) нелегированные керамики имеют неоднородную зернистую структуру (рис. 2) с размером зерен 1 – 6 мкм, пористость составляет от 6 до 10%, что обуславливает высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь.

При легировании керамик на стадии спекания оксидом висмута диэлектрические потери СВЧ образцов снижаются (табл. 2) и при температурах спекания (1100 ± 20 °C) наблюдается высокая температурная стабильность диэлектрической проницаемости (рис. 3). Размеры зерен легированных керамик (рис. 3) при всех температурах спекания меньше, чем у нелегированной керамики. Следовательно, присутствие висмута в образцах приводит к сдерживанию роста зерен и более плотной их упаковке. Вид зернистой структуры легированных керамик (рис. 3) указывает также на то, что процесс

спекания в легированных образцах протекает с присутствием жидкой фазы. Образцы, полученные при температурах спекания 1100 – 1140 °C, обладают плотностью 97 – 98 % от теоретической.

Из приведенных на рис. 4 зависимостей, видно, что легированные висмутом керамики состава $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3-(Zn_{1-x}Mg_x)_2TiO_4-TiO_2$ при значениях $x = 0,2 - 0,4$ на частоте 1 МГц при комнатной температуре имеют значения относительной диэлектрической проницаемости порядка 20. При этом легированные образцы в интервале температур 20 – 220 °C обладают более высокой температурной стабильностью (рис. 4) по сравнению с образцами системы Zn – Ti – O.

Из разработанных легированных висмутом керамических материалов были изготовлены керамические антенные элементы (рис. 5), для которых с помощью анализатора E5071C (фирма Agilent Technologies) была измерена частотная зависимость КСВ, определяемого как

$$КСВ = \frac{U_{пад} + U_{отр}}{U_{пад} - U_{отр}},$$

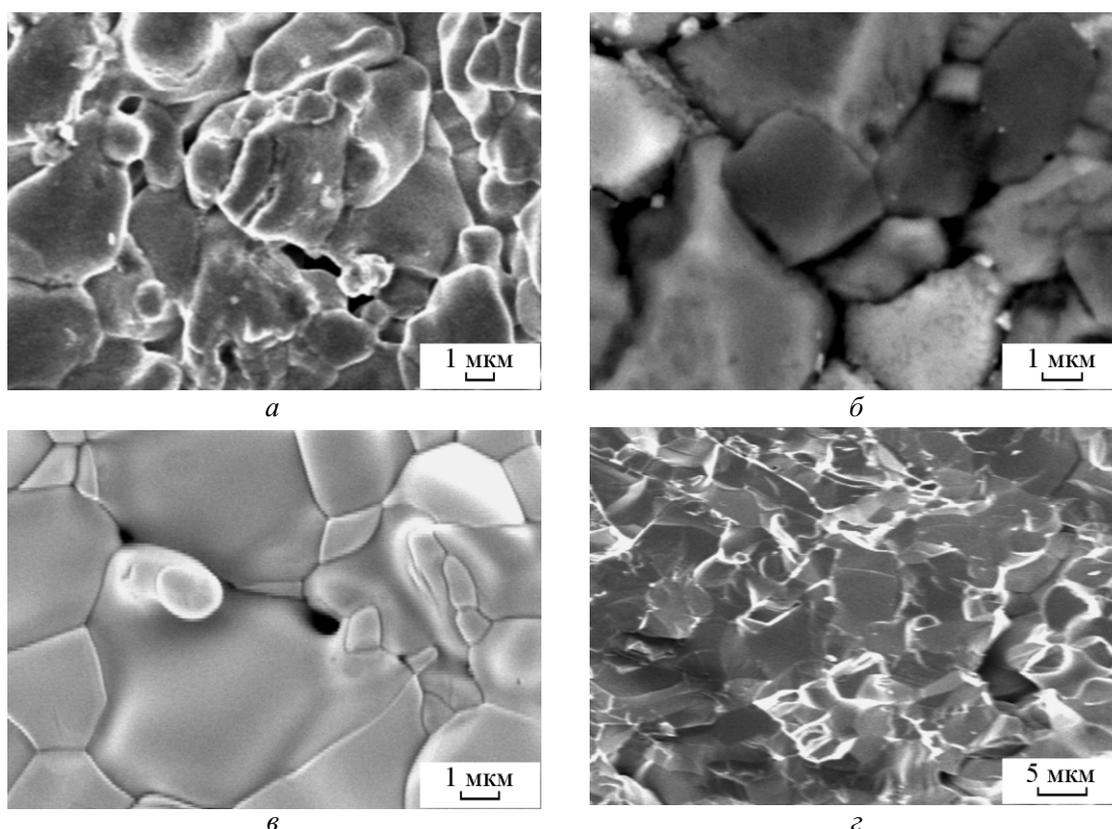


Рис. 3. Зернистая структура керамик на основе легированных висмутом твердых растворов $(\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2})\text{TiO}_3 - (\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2})_2\text{TiO}_4 - \text{TiO}_2$ в зависимости от температуры спекания, °C: а – 1100, б – 1120, в – 1140, з – 1150.

где $U_{\text{пад}}$ и $U_{\text{отр}}$ — амплитуды падающей и отраженной электромагнитных волн. Значения КСВ для разработанных керамических материалов на резонансной частоте $f_r = 1,595$ ГГц составили 0,6 – 1,4, ширина

полосы пропускания по уровню коэффициента стоячей волны равному 2 дБ — 38 – 40 МГц.

Возможность использования полученных СВЧ материалов для изготовления КЭ активных антенн на диапазон частот 1570 – 1610 МГц, что соответствует в свободном пространстве длинам волн $\lambda \sim 0,191 - 0,187$ м, определяется размером излучателя L , резонансной частотой f_r , диэлектрической проницаемостью подложки ϵ и ее толщиной h . Длину антенны a (в мм) можно оценить по формуле [12, 13]

$$a = \frac{300}{2f_r \sqrt{\epsilon}}$$

Для наиболее часто используемых габаритов антенн $35 \times 35 \times 40$ мм минимальное значение относительной диэлектрической проницаемости может быть вычислено из выражения [12]

$$\epsilon_{\text{min}} = \left(\frac{1,5\lambda}{2a_{\text{max}}} \right)^2$$

Минимальное значение диэлектрической проницаемости СВЧ материалов для указанных габаритов должно составлять не менее 16 – 17 (рис. 6).

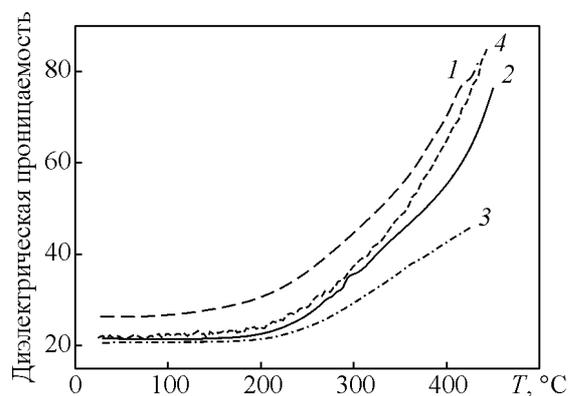


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов системы $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x) - \text{Ti} - \text{O}$ ($x = 0 - 0,6$), легированной ионами Bi: 1 – Zn – Ti – O + Bi, 2 – $0,8\text{Zn}0,2\text{Mg} - \text{Ti} - \text{O} + \text{Bi}$, 3 – $0,6\text{Zn}0,4\text{Mg} - \text{Ti} - \text{O} + \text{Bi}$, 4 – $0,4\text{Zn}0,6\text{Mg} - \text{Ti} - \text{O} + \text{Bi}$.

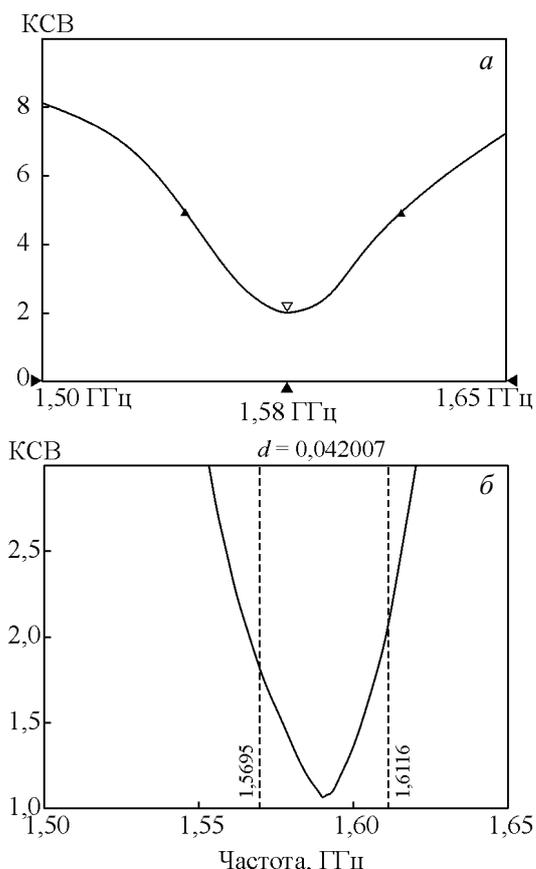


Рис. 5. Частотная зависимость КСВ керамических антенных элементов, изготовленных из материала системы $(Zn_{1-x}Mg_x) - Ti - O$ ($x = 0,2$), легированной ионами Вi: а – экспериментальная, б – теоретическая.

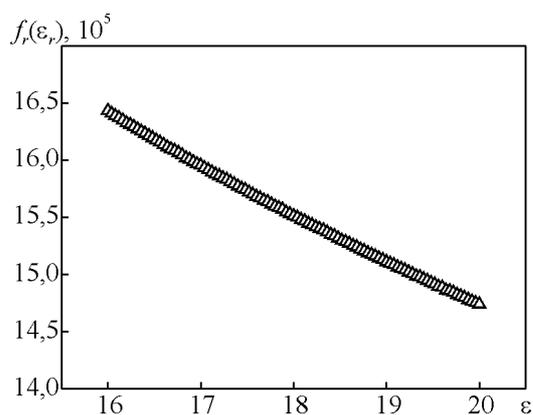


Рис. 6. Теоретическая зависимость резонансной частоты керамического антенного элемента от диэлектрической проницаемости.

Резонансная частота f_r и ширина полосы пропускания Δf_r керамического GPS – ГЛОНАСС антенного элемента с диэлектрической проницаемостью 17,6 и толщиной 4,2 мм измеренные с

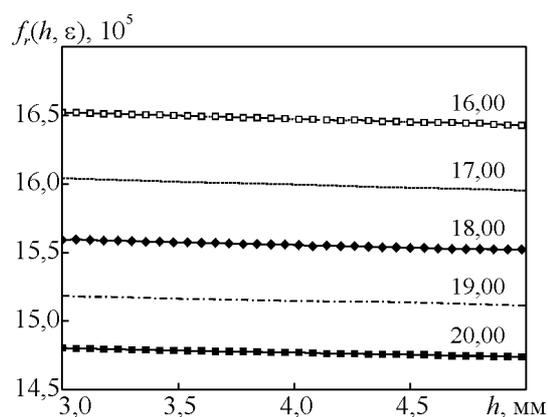


Рис. 7. Теоретическая зависимость резонансной частоты КЭ от толщины h керамического элемента, про разных значениях диэлектрической проницаемости материала ϵ .

помощью анализатора E5071C (рис. 5) с хорошей точностью совпадают с теоретическими вычисленными значениями (рис. 5 – 7). Вычисления проведены по методике расчета прямоугольных полосковых антенн [14]. Экспериментально полученное значение резонансной частоты составило 1,581 ГГц, теоретическое — 1,585 ГГц (рис. 5). Ширина полосы пропускания по уровню КСВ 2 дБ теоретически вычисленная составляет 1,5665 – 1,610 ГГц, экспериментально измеренная — 1,5668 – 1,6059 ГГц. По уровню 3 дБ теоретическая и экспериментальная ширина полосы равны 1,556 – 1,62 ГГц и 1,558 – 1,6169 ГГц, соответственно.

Следовательно, разработанные и исследованные в данной работе СВЧ керамические материалы состава $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3 - (Zn_{1-x}Mg_x)_2TiO_4 - TiO_2$ могут успешно применяться для изготовления КЭ активных антенн, работающих в диапазоне частот сигналов навигационных спутников GPS – ГЛОНАСС.

Заключение

Получены новые керамические материалы на основе системы $(Zn_{1-x}Mg_x) - Ti - O$.

Установлено, что, легируя керамику системы $(Zn_{1-x}Mg_x) - Ti - O$ оксидом висмута, можно получить СВЧ-материалы с $17 < \epsilon < 27$ и $tg\delta$ порядка 0,009 – 0,001.

Керамические материалы обладают высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров (температурный коэффициент диэлектрической проницаемости составляет $(4 - 6) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Показано, что исследованные СВЧ материалы могут успешно использоваться для изготовления керамических элементов (подложек) активных антенн,

работающих в диапазоне частот систем GPS – ГЛОНАСС.

Данная работа выполнена в рамках проекта ГНТП “Новые материалы и технологии-2015”.

Литература

1. Ghosh I.S., Hilgers A., Schlenker T., Porath R. Ceramic microwave antennas for mobile applicatios. J. of the European Ceramic Society, 2001, v. 21, p. 2621 – 2628.
2. Акимов А.И., Савчук Г.К., Летко А.К. Условия получения и диэлектрические свойства СВЧ – материалов на основе системы Zn – Ti – O. Весці НАНБ. серыя фіз.-мат. Навук, 2009, № 2, с. 94 – 98.
3. Cheng-Liang Huang, Shih-Sheng Liu. Low-loss microwave dielectrics in the $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{TiO}_4$ Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 2008, v. 91, p. 3428 – 3430.
4. Hoo Tae Kim, Yoon Ho Kim. Phase transformation and thermal stability in zinc magnesium titanates. Journal of the Korean Physical Society, 1998, v. 32, p. S159 – S161.
5. Ming-Liang Hsieh, Lin-Shan Chen, Hsiang-Chen Hsu et al. Effect of oxide additives on the low-temperature of dielectrics $(\text{Zn,Mg})\text{TiO}_3$. Materials Research Bulletin, 2008, v. 43, p. 3122 – 3129.
6. Hsun-Chin Chen, Ming-Hang Weng, Jui-hong horng et al. Effect of bismuth addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of zinc titanate ceramics. Journal of Electronic Materials, 2006, v. 34, no. 1, p. 119 – 124.
7. Рябухин А.Г. Система эффективных радиусов. Известия Челябинского научного центра, 2000, вып. 4, с. 33 – 38.
8. Волховский А.А. Влияние способа смешивания порошков на свойства получаемых шихт. Перспективные материалы, 2008, № 5, с. 85 – 89.
9. Акимов А.И., Получанкина Л.П., Реентович В.И. Программный комплекс для обработки данных дифракционного эксперимента, включая количественный фазовый анализ. Материалы II межреспубликанского семинара “Современные методы и аппаратура рентгеновских дифрактометрических исследований материалов в особых условиях”. Киев, 18 – 21 сентября, 1991, с. 48.
10. Акимов А.И., Савчук Г.К., Летко А.К., Рубцов В.А. Уточнение параметров кристаллической структуры титаната свинца с различной степенью дефектности по катионной и анионной подрешеткам методом РИТВЕЛЬДА. Кристаллография, 2003, № 2, т. 48, с. 267 – 271.
11. Ki Hyun Yoon, Jung Cho, Dong Heon Kang. Physical and photoelectrochemical properties of the $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ system. Materials Research Bulletin, 1999, v. 34, no. 9, p. 1451 – 1461.
12. Пименов Ю.В., Вольман В.И., Муравцов А.Д. Техническая электродинамика. М.: “Радио и связь”, 2000, 536 с.
13. Balanis C. A. Antenna theory: analys and design. Wiley & Sons, 1997, 230 с.
14. Панченко Б.А., Нефедов Е.И. Микрополосковые антенны. М.: Радио, 1986, 144 с.

Статья поступила в редакцию 5.08.2013 г.

Савчук Галина Казимировна — Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси (г. Минск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области получения и исследований СВЧ диэлектрических материалов. E-mail: galya159@rambler.ru.

Карней Анатолий Леонидович — Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси (г. Минск), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области СВЧ техники. E-mail: galyana@physics.by.

Летко Анжелика Константиновна — Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси (г. Минск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: letko@physics.by.