

Стеклокерамические композитные сегнетоэлектрические структуры для сверхвысокочастотных применений

А.В. Тумаркин¹, Н.Г. Тюрнина², З.Г. Тюрнина², О.Ю. Синельщикова², С.И. Свиридов², А.Г. Гагарин¹, Е.Н. Сапего¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”

²Институт химии силикатов РАН

Аннотация: На основе пористого калийжелезосиликатного стекла (KFeSi), полученного методом ионного обмена, синтезированы стеклокерамические материалы, содержащие титанат бария с целью использования для СВЧ применений. Показано, что отжиг стеклокерамических конструкций в кислородной среде положительно влияет на их структурные и электрические характеристики. Стеклокерамические конструкции демонстрируют значительное увеличение диэлектрической проницаемости и снижение потерь после высокотемпературной обработки в кислороде.

Ключевые слова: стеклокерамические конструкции; титанат бария; пористый материал; СВЧ.

1. Введение

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы представляют большой интерес для сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники из-за их нелинейного отклика на электрическое поле. На основе сегнетоэлектрических материалов созданы такие СВЧ-устройства как перестраиваемые конденсаторы, линии задержки, фазовращатели и др. [1].

Однако, как и любые функциональные материалы, сегнетоэлектрики имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение в СВЧ-устройствах. Слабыми сторонами СЭ-материалов являются достаточно высокие СВЧ-потери, сильная зависимость свойств от температуры и трудности согласования материала с большой диэлектрической проницаемостью с СВЧ-цепями [2].

Одним из путей улучшения функциональных характеристик СЭ материалов является создание композитных структур, сочетающих сегнетоэлектрики и линейные диэлектрики [3]. Такой подход позволяет управлять диэлектрической проницаемостью и потерями за счет изменения концентрации сегнетоэлектрических включений в композите. Преимуществом данного подхода является возможность создания материалов с новыми свойствами: структур с целенаправленно формируемой дисперсионной характеристикой; структур с заданным распределением субмиллиметровых неоднородностей, определяющих их частотную и пространственную селективность при взаимодействии с электромагнитными волнами; структур с любой заданной диэлектрической проницаемостью со значениями от единиц до нескольких сотен для реализации сложных функциональных устройств СВЧ-электроники [4,5].

Целью данной работы является получение стеклокомпозитов путем низкотемпературного спекания предварительно синтезированного BaTiO_3 и калийжелезосиликатного стекла (KFeSi), а также характеристика структуры и электрических свойств композитов на сверхвысоких частотах.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

В качестве исходных реактивов для получения BaTiO_3 использовались химически чистые TiCl_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_4OH , HNO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Хлорид титана растворялся в охлажденной воде в объемном соотношении 1:5, после чего осаждался водным раствором аммиака. Полученный осадок тщательно промывался дистиллированной водой и растворялся в 1,4 моль/л растворе азотной кислоты. Концентрацию полученного раствора $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ проверяли весовым методом, после чего в него добавляли предварительно подготовленные растворы нитрата бария и глицина в мольном соотношении: 1 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$: 1 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: 2,4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Полученная смесь сушилась при 80°C , после чего сжигалась в фарфоровом тигле при температуре 650°C в течение 1ч на воздухе. Образовавшийся при сжигании объемный пористый спек белого цвета измельчался вручную в агатовой ступке и подвергался дополнительной термообработке при температуре 950°C в течение 5ч. Полноту формирования титаната бария контролировали с помощью рентгено-фазового анализа.

В качестве исходных реагентов для синтеза железосодержащего стекла (KFS) использовали химически чистые реактивы (K_2CO_3 , Fe_2O_3 и SiO_2). Варку стекла проводили в платиновом тигле при температуре 1500°C в воздушной атмосфере силитовой печи в течение 2 часов, с последующим отжигом при температуре 600°C .

Для получения стеклокерамических композитов, исходное стекло KFS измельчалось с добавлением этилового спирта в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch) с использованием яшмовой размольной гарнитуры в течение 20 мин со скоростью 350 об/мин и смешивалось с BaTiO_3 (10-99 масс% BaTiO_3). Для гомогенизации полученной стеклокерамической композиции, исходные навески, взятые в нужных пропорциях, были перемешаны вручную с добавлением этилового спирта, и спрессованы в таблетки d-10 мм, h-1 мм (Пресс ЛПГ-20, давление 4 т). Для улучшения механических свойств полученных стеклокерамических композитов, спрессованные таблетки были термообработаны при температуре 630°C , в течении 60 минут (температура обжига была подобрана таким образом, чтобы обеспечить оплавление образца, т.е. выше температуры стеклования).

Рентгеновские дифракционные изображения образцов получали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (длина волны излучения 0,154 нм, Cu K-альфа) при комнатной температуре (РФА).

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) образцов на СВЧ оценивались методом Николсона-Росса. Для этого использовалась микрополосковая линия передачи, подключенная к векторному сетевому анализатору. В данной работе были измерены зависимости модуля коэффициента отражения и фазы коэффициента пропускания на частоте 3 ГГц, когда образцы накладывались на линию передачи. Затем эти данные измерений были пересчитаны в диэлектрическую проницаемость. Диэлектрические потери ($\tan\delta$) стеклокерамических структур измеряли в плоскопараллельных образцах с серебряными электродами на частоте 1 МГц при комнатной температуре с использованием Agilent E4980A LCR-meter.

По данным РФА, термообработка смесей не приводит к химическому взаимодействию между стеклом и кристаллической фазой: в образцах, содержащих 30% и более титаната бария, присутствует только фаза BaTiO_3 (Pdf 5-626) (рис.1). При этом интенсивность пиков, отвечающих BaTiO_3 , хорошо коррелирует с его содержанием в образцах. Обращает на себя внимание затянутый передний фронт рефлексов (200) и (210) на углах 45.4° и 51°

соответственно, что может быть связано с присутствием в композите кристаллических фаз вторичных полтитанатов бария, таких как $BaTi_2O_5$, $BaTi_3O_7$, $BaTi_4O_9$ и тд.

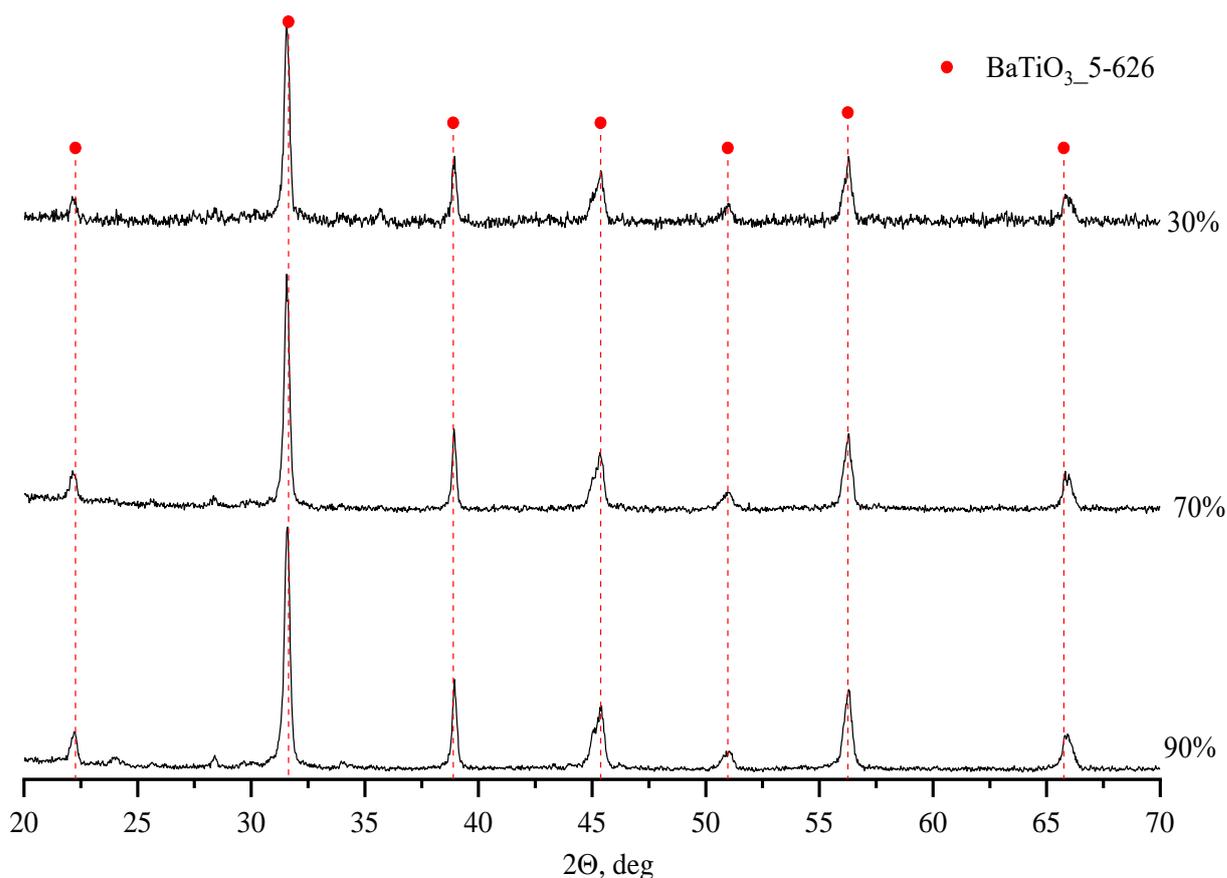


Рисунок 1. Дифракционные картины стеклокерамических композитов

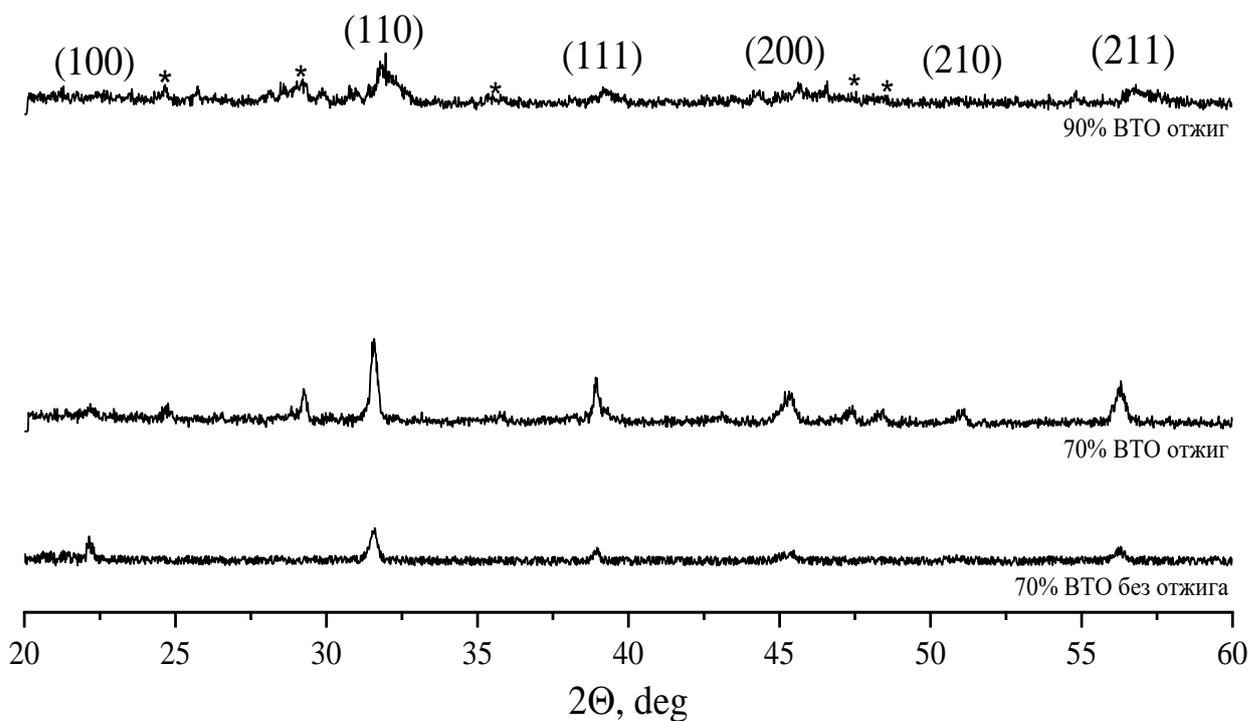


Рисунок 2. Дифрактограммы стеклокерамических образцов до и после отжига в кислороде

На рис. 2 представлены дифрактограммы стеклокерамических образцов составов 70 и 90% ВТО после отжига в потоке кислорода. Также на рисунке приведена дифрактограмма образца, содержащего 70% титаната бария, до отжига. Обращают на себя внимание три фактора: хорошо видно увеличение интенсивности рефлексов титаната бария для образца 70% ВТО, свидетельствующее об улучшении кристаллической структуры титаната бария в результате отжига; появление рефлексов фаз оксидов железа и полтитанатов бария на дифрактограммах образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке (обозначены *); смещение позиций рефлексов в сторону больших углов и увеличение интегральной ширины пиков для образца 90% ВТО, что может быть объяснено частичным превращением титаната бария в полтитанаты в кислородной среде. Таким образом, наиболее благоприятное воздействие отжиг оказал на образец 70% ВТО/30% KFS.

На рис. 3 представлена зависимость управляемости сегнетоэлектрических композитов C_{max}/C_{min} от напряженности управляющего поля для образцов до и после отжига. Отметим, что композиты составов 70% ВТО и 90% ВТО проявляют близкую нелинейность после отжига в кислородной среде при существенно различной концентрации нелинейного диэлектрика в композите. Высокотемпературная обработка в кислороде оказывает различное влияние на химический состав исследуемых образцов (соотношение $BaTiO_3$ и полтитанатов бария), что и определяет их электрические свойства.

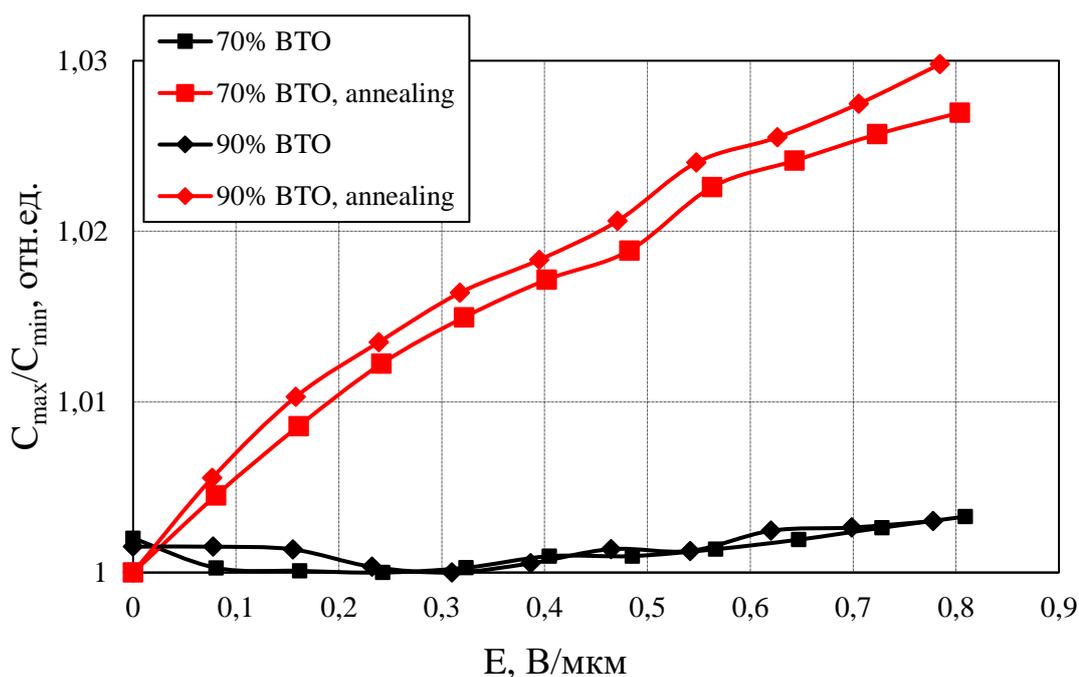


Рисунок 3. Управляемость образцов до отжига (черные кривые) и после отжига (красные кривые) для конденсаторов с различным содержанием ВТО

3. Заключение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные образцы представляют собой смесь $KFeSi$ стекла, сегнетоэлектрического $BaTiO_3$ и диэлектрических полтитанатов бария; соотношение последних определяет электрические свойства композитов. В зависимости от содержания титаната бария, исследуемые образцы демонстрируют диэлектрическую проницаемость от 50 до 270 при уровне диэлектрических потерь 0,1-0,02.

Для исследуемых образцов, подверженных отжигу, после высокотемпературной обработки наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости и рост управляемости на 10-25% при уменьшении диэлектрических потерь в среднем в два раза.

Наиболее перспективным с точки зрения структурных и электрических свойств представляется композит состава 70 масс% ВТО/30 масс% KFS, демонстрирующий минимальные значения пористости и максимальные значения микротвердости. Для данного композита наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 25% с 200 до 250, существенный рост нелинейности при одновременном снижении потерь более чем в два раза с 0.06 до 0.03 в результате отжига в кислородной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-07-00600.

Список литературы

1. Borderon, C.; Ginestar, S.; Gundel, H. W.; Haskou, A.; Nadaud, K.; Renoud, R.; Sharaiha, A. Design and Development of a tunable ferroelectric microwave surface mounted device. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics. Freq. Contr.* 2020, 67, 1733-1737.
2. Nguyen, Q. M.; Anthony, T. K.; Zaghoul, A. I. Free-Space-Impedance-Matched composite dielectric metamaterial with high refractive index. *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 2019, 18, 2751-2755.
3. Hao, Xihong. "A review on the dielectric materials for high energy-storage application." *Journal of Advanced Dielectrics* 2013, 3.01: 1330001.
4. Nenasheva, E. A., Kartenko, N. F., Gaidamaka, I. M., Redozubov, S. S., Kozyrev, A. B., & Kanareykin, A. D. Low permittivity ferroelectric composite ceramics for tunable applications. *Ferroelectrics*, 2017, 506(1), 174-183.
5. Kozyrev, A. B., Kanareykin, A. D., Nenasheva, E. A., Osadchy, V. N., & Kosmin, D. M. Observation of an anomalous correlation between permittivity and tunability of a doped (Ba,Sr)TiO₃ ferroelectric ceramic developed for microwave applications. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(1), 012908.