УДК 537.226

Т. А. Шичкова, к.х.н., доц. (БГТУ, г. Минск);
Г. К. Савчук, канд. физ.-мат. наук, доц. (БНТУ, г.Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ ВИДА $A(B'_nB''_m)O_3$ (A: Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} ; B: Sm^{3+}, Nd^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+})

Интенсивное развитие мобильных коммуникаций стимулирует дальнейшие исследования по созданию новых материалов с определенным набором свойств, обладающих высокой термостабильностью. В частности, новые поколения систем и устройств СВЧ диапазона должны иметь минимальное потребление энергии и обладать узкой частотной избирательностью, что, в свою очередь, определяется высокой добротностью (Q) используемого для их изготовления диэлектрика. Общими требованиями, которые предъявляются для керамических СВЧ-материалов, являются широкий диапазон значений диэлектрической проницаемости (ε) с близким к нулю температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости (ТКε) и малые диэлектрические потери, приводящие к высоким значениям добротности ($Qf \sim 1/\mathrm{tg}\delta$). Известно, что высокими значениями добротности и приемлемыми для СВЧ диапазона значениями других диэлектрических параметров обладают комплексные перовскиты вида $A(B'_nB''_m)O_3$ [1-3].

Целью данной работы являлось исследование условий получения и физических свойств СВЧ керамик с высокой термостойкостью диэлектрических свойств. В качестве объектов исследования использовались образцы керамических материалов, полученных на основе твердых растворов состава $A(B'_nB''_m)O_3$ со структурой перовскита, где в A позиции находились двухвалентные катионы, а в позицию B вводились разновалентные катионы (Sm^{3+}, Nd^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}). При этом в зависимости от валентности катионов в позиции B их соотношение сохраняло электронейтральность ячейки. Образцы керамических материалов для исследования были получены в лаборатории «Электронная керамика» НПЦ по материаловедению НАН Беларуси по двухстадийной керамической технологии: синтез, затем спекание [4].

Наряду с рентгенофазовым анализом, изучением морфологии поверхности и определением размеров зерен изучаемых керамик, проводились измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц (осуществлялись при комнатной температуре на анализаторе импеданса Agilent E4991A). Температурные зависимости ε и tgδ измерялись на той же частоте в интервале температур от –30°С до +300°С по стандартной методике [4] с помощью моста Е7-8.

Исходными материалами для синтеза порошков комплексных перовскитов являлись: $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, Sm_2O_3, Nd_2O_3, Nb_2O_5 и Ta_2O_5. Исходные реактивы имели высокую степень чистоты. Навески порошков соответствовали стехиометрии выбранных для исследования составов. Смешивание порошков и мокрый помол проводились в этиловом спирте, после чего смесь подвергали термообработке при температуре 1200°С в течение 8-10 ч. Синтезированные методом твердофазных реакций порошки после добавления связки перетирались и прессовались в таблетки диаметром 8 или 12 мм. Спекание последних осуществлялось при температурах 1320–1490°С в течение 6-10 ч.

Исследования по изучению условий получения керамических образцов показали, что высокая плотность последних (плотность 95% и выше) достигается при температурах спекания в интервале 1450–1490°С. Фазовый анализ полученных после спекания керамик, проведенный с помощью порошковой дифракции рентгеновских лучей, позволил установить, что все спеченные керамические образцы являлись однофазными и имели перовскитную кристаллическую структуру.

В результате исследования диэлектрических свойств было установлено, что образцы всех составов имеют низкие значения диэлектрических потерь, при этом диэлектрическая проницаемость изменяется в широком диапазоне: от 13 до 51 (см. табл.).

Таблица - Диэлектрические параметры керамик семейства комплексных перовскитов состава $A(B'_nB''_m)O_3$ (на частоте 1 МГц)

Состав	Температура спекания, °С	ε	tgδ
$Ba(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	51	$3 \cdot 10^{-3}$
$Sr(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	38	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$Ca(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	47	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$Ca(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	29	$< 10^{-4}$
$Sr(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	31,4	$4 \cdot 10^{-4}$
$Ba(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	48	$3 \cdot 10^{-4}$
$Sr(Sm_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	1490	13	$< 10^{-4}$

Температурные измерения диэлектрической проницаемости показали высокую температурную стабильность этой величины для всех изучаемых образцов в широком интервале (от –30°С до +300°С). Экспериментально полученные температурные зависимости величины ε для всех образцов представляют собой либо параллельные прямые, либо прямые, незначительно наклоненные к оси температур, что свидетельствует о высокой термостабильности относительной диэлектрической проницаемости соответствующих керамических материалов. В частности, для образца состава $Sr(Sm_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ температурный коэффициент диэлектрической проницаемости практически равен нулю во всем рассматриваемом интервале температур.

Исследования микроструктуры керамик позволили установить взаимосвязь между размером зерен и величиной диэлектрической проницаемости. Получено, что чем крупнее размеры зерен соответствующих керамик, тем выше значение ε.

Ведение ионов Sm^{3+} в *B*-подрешетку комплексных перовскитов привело к тому, что температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь приобретают монотонно возрастающий характер. Менее выражен такой характер только для составов, у которых в *A* позиции находятся Ba или Ca. Подобное поведение величины tgδ имеет место в диэлектриках, где потери, в основном, обусловлены электропроводностью, а не релаксационными процессами.

Таким образом, в результате проведенных исследований получен ряд новых керамических материалов на основе твердых растворов состава $A(B'_nB''_m)O_3$ со структурой перовскита, содержащих редкоземельные ионы в *B*-позициях. Показано, что образцы керамики обладают низкими значениями диэлектрических потерь, высокой термостабильностью диэлектрической проницаемости в широком интервале температур. Такие особенности диэлектрических параметров исследованных материалов делают их перспективными с точки зрения практического использования в СВЧ устройствах различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhagat S., Prasad K. Structural and impedance spectroscopy analysis of $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramic // Phys. Status Solidi (a). 2010. Vol. 207. P.1232–1239.

2. Structural and electrical properties of lead free ceramic: $Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. Amar Nath1a K. [et al.] // Advances in Materials Research. 2013. Vol. 2, no. 2. P. 119–131.

3. Ротенберг Б. А., Рубинштейн О. В., Штельмах С. В. Микроструктура и диэлектрические свойства керамики $Ba[Ti_{1-x}](Ln_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$ // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 8. С. 921–928.

4. Акимов А. И., Савчук Г. К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Минск: БГУ, 2012. 256 с.