МПК: C04B 35/00

H01G 4/12

H01J 23/18

Спосіб одержання мікрохвильового діелектричного матеріалу з високою електричною добротністю та термостабільністю на основі оксидів неодиму, кальцію, стронцію, магнію та титану

Корисна модель відноситься до галузі матеріалознавства, до розробки надвисокочастотних (НВЧ) діелектриків і може бути використана при виготовленні діелектричних резонаторів і фільтрів, мултиплексорів, твердотільних генераторів, радарів та систем зв'язку, зокрема у пристроях 5G-зв’язку. НВЧ діелектрики повинні характеризуватись високими значеннями електричної добротності (*Q*⋅*f*> 15 000) та високою термостабільністю електрофізичних властивостей, зокрема, температурний коефіцієнт резонансної частоти τ*f* повинен наближатись до нуля (τ*f* ≤ 10×10‑6°C-1).

Діелектрики з близьким до нуля τ*f* гарантують мінімальні зміни частотних спектрів та характеристик компонентів на їх основі в широкому діапазоні температур, що є критично важливим для збереження працездатності пристроїв та мереж, які працюють в діапазоні НВЧ, за різноманітних умов навколишнього середовища та режимів експлуатації. Висока добротність свідчить про мінімальні втрати енергії в діелектрику, гарантує високу ефективність роботи пристроїв, в яких він використовується, а також зменшує самонагрівання. Використання діелектричних матеріалів у пристроях та системах стандарту 5G зв’язку накладає додаткові обмеження на величину діелектричної сталої (ɛ = 20–30) через вимоги до мініатюризації виробів та початок освоєння індустрією ближнього FR-2 діапазону стандарту [1, 2].

Серед відомих НВЧ діелектриків, композиційні матеріали на основі титанатів магнію та кальцію (1-x)MgTiО3– хСаТіО3 характеризуються величиною діелектричної проникності порядку 16–19 і високою термостабільністю властивостей (τ*f*  ≤ 10×10-6°C-1) [3]. Полікристалічні матеріали на основі MgTiО3 характеризуються діелектричною проникністю ε = 16, позитивним коефіцієнтом діелектричної проникності (ТКε = +50×10‑6К-1) і високими значеннями електричної добротності (низькими діелектричними втратами), яка для MgTiО3 складає *Q* = 20000 на частоті 10 ГГц [4]. Для температурної компенсації позитивної величини ТКε, характерної для MgTiО3, використовують ефект термокомпенсації діелектричної проникності за рахунок введення у склад незначних кількостей СаТіО3, що характеризується високими від'ємними значеннями ТКε [5]. Діелектричні матеріали на основі титанатів магнію та кальцію характеризуються низькими температурами спікання (1400–1300 °С), та високою температурною стабільністю властивостей (τ*f* ≤ 10×10-6°C-1). Недоліками таких матеріалів є додаткові кристалічні фази, які зменшують добротність, та відсутність можливості керувати величиною діелектричної проникності ɛ.

Аналогом до корисної моделі, яка заявляється, є матеріал (1–x)Nd(Mg0,5Ti0,5)O3– xCa0,61La0,26TiO3 (0,4 ≤ x ≤ 0,65), синтезований золь-гель методом, де іони неодиму частково заміщують кальцієм та лантаном з метою зміни температурного коефіцієнта резонансної частоти τ*f* [6]. Кераміка на основі перовськиту Nd(Mg0,5Ti0,5)O3 характеризується високими значеннями добротності *Q*·*f* = 36900~151000 ГГц, діелектричної проникності ε = 25~26 і від’ємним значенням температурного коефіцієнту резонансної частоти (τ*f* = −72×10−6~ −47×10−6°C-1). Для компенсації температурної зміни діелектричних характеристик (що характеризуються величиною τ*f*) використовують ефект термокомпенсації за рахунок введення під час синтезу у склад певних кількостей Ca0,61La0,26TiO3, що характеризується високою діелектричною проникністю (ε = 120) і невисокою добротністю (*Q*·*f* = 10700 ГГц), але мають високий позитивний температурний коефіцієнт резонансної частоти (τ*f* = 304×10−6 °C-1). Синтез матеріалів є багатоступінчатим і складним: на першій стадії окремо синтезують матеріали Nd(Mg0,5Ti0,5)O3 та Ca0,61La0,26TiO3,на другій стадії проводять змішування отриманих компонентів впродовж 8-ми годин та спікають при високих температурах (Tсп = 1550–1575 °C). Такі матеріали характеризуються високим значенням діелектричної проникності ɛ = 51,3, добротністю *Q*·*f* = 13850 ГГц, високою термостабільністю (τ*f* ≤ 15×10-6°C-1). Основними недоліками даного матеріалу є високі значення діелектричної проникності (ε ≥ 30) та відносно невисокі значення добротності (*Q*⋅*f* < 15 000).

В основу корисної моделі поставлена задача одержати матеріал, що характеризується високим значенням електричної добротності (*Q*⋅*f*≥ 15 000, низьким значенням діелектричної проникності (ε ~ 30) та високою термостабільністю електрофізичних властивостей з температурним коефіцієнтом резонансної частоти τ*f* близьким до нуля (τ*f* ≤ 15×10-6°C-1).

Поставлена задача досягається використанням заявленого способу одержання матеріалу з високою діелектричною проникністю на основі оксидів неодиму, кальцію, стронцію, магнію та титану (1–x)Nd(Mg0,5Ti0,5)O3– xCa0,8Sr0,2TiO3. Як вихідні реагенти використовують Nd2O3, CaCO3, SrCO3, MgO та TiO2 кваліфікації "х.ч.", порошки у стехіометричному співвідношенні змішують у кульовому млині протягом 8-ми годин у присутності ізопропанолу, після чого суміші порошків висушують і проводять термообробку зразків при температурі 1350 °C протягом 4-х годин, після термообробки отримані порошки гомогенізують з використанням полівінілового спирту і пресують в таблетки (діаметром 10 мм і товщиною 5 мм) при тиску 150 МПа, після чого проводять спікання в атмосфері повітря в інтервалі температур 1480–1525 °C з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури, при цьому швидкість охолодження для всіх зразків становить 200 °C/год.

Поверхню отриманих керамічних таблеток шліфують. Фазовий склад визначають методом ренгенофазового аналізу (РФА) з використанням ДРОН-4-07 (Сu Кα випромінювання, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограми отримують в діапазоні 2Θ = 10–150° з кроком Δ2Θ = 0,02° та часом зйомки 6 сек на точку.

Значення діелектричної проникності (ε) і добротності (*Q*·*f*) в мікрохвильовому діапазоні частот вимірюють методом резонансної комірки за допомогою приладу *Agilent PNA-L Network Analyzer* (модель *N*5230*A*, *Agilent*, США, 10 кГц–20 ГГц). Для розрахунку температурного коефіцієнта резонансної частоти (τ*f*) випробувальну комірку розміщують над термостатом і стабілізують в температурному діапазоні від 125 °C до 180 °C. Далі τ*f* обчислюють шляхом визначення зміни резонансної частоти:

(1)

де *f*1 — резонансна частота при температурі *T*1, а *f*2 — резонансна частота при температурі *T*2.

Завдяки запропонованому способу одержання кераміки на основі системи (1–x)Nd(Mg0,5Ti0,5)O3– xCa0,8Sr0,2TiO3 можна одержати нові НВЧ діелектричні матеріали з високою електричною добротністю та низькою діелектричною проникністю (17000 ≤ *Q*·*f* ≤ 25400, 26,9 ≤ ɛ ≤ 29,5).

У таблиці наведено склади НВЧ матеріалів та їх діелектричні характеристики. Як видно з таблиці, матеріали системи (1–x)Nd(Mg0,5Ti0,5)O3– xCa0,8Sr0,2TiO3 в концентраційному інтервалі (0,40 ≤ х ≤ 0,46), синтезовані твердофазним методом синтезу, який заявляється, демонструють високі значення електричної добротності, високу термостабільність та необхідні значення діелектричної проникності (*Q*·*f* = 19800–22300 ɛ = 27,5–28,2 τ*f* ≤ 10×10-6°C-1). Дані матеріали мають відносно невисокі температури спікання (Tсп = 1480–1525 °C).

В той же час при х > 0,46 збільшується значення τ*f*, діелектрична проникність ɛ та зменшується значення електричної добротності *Q*·*f*. При х < 0,40 збільшується від’ємне значення τ*f* порівняно із заявленим матеріалом. Таким чином, параметри матеріалів на основі (1–x)Nd(Mg0,5Ti0,5)O3– xCa0,8Sr0,2TiO3 при х > 0,46 та х < 0,40 не відповідають вимогам до термостабільних резонаторних матеріалів, що характеризуються високим значенням електричної добротності.

Таблиця

Характеристики діелектричних матеріалів системи (1–x)Nd(Mg0,5Ti0,5)O3 – xCa0,8Sr0,2TiO3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | x | Хімічний склад. % мас. | | | | | Електрофізичні  властивості | | | Примітка |
| Nd2O3 | MgO | TiO2 | CaO | SrO | ε | *Q*·*f*  [ГГц] | τ*f*  [10-6°C-1] |
|  | 0.34 | 55 | 7 | 27 | 8 | 4 | 26.9 | 25400 | -21 | В таблиці виділені рядки, що відповідають заявленому матеріалу |
|  | 0.35 | 55 | 7 | 27 | 8 | 4 | 27.0 | 24900 | -19 |
|  | 0.36 | 54 | 6 | 27 | 8 | 4 | 27.1 | 24300 | -17 |
|  | 0.38 | 53 | 6 | 28 | 9 | 4 | 27.3 | 23300 | -13 |
|  | 0.40 | 52 | 6 | 29 | 9 | 4 | 27.5 | 22300 | -8 |
|  | 0.42 | 50 | 6 | 29 | 10 | 4 | 27.7 | 21400 | -3 |
|  | 0.44 | 49 | 6 | 30 | 10 | 5 | 28.0 | 20600 | 3 |
|  | 0.45 | 48 | 6 | 30 | 11 | 5 | 28.1 | 20200 | 6 |
|  | 0.46 | 48 | 6 | 31 | 11 | 5 | 28.2 | 19800 | 10 |
|  | 0.48 | 46 | 6 | 31 | 11 | 5 | 28.5 | 19000 | 17 |
|  | 0.50 | 45 | 5 | 32 | 12 | 6 | 28.8 | 18300 | 24 |
|  | 0.52 | 44 | 5 | 33 | 13 | 6 | 29.2 | 17600 | 33 |
|  | 0.54 | 42 | 5 | 33 | 13 | 6 | 29.5 | 17000 | 42 |

Список джерел

[1] Liu Y. Broadband Dielectric Resonator Antenna Covering Multiple Millimeter-wave Frequency Bands [Електронний ресурс] / Y. Liu, Y. Zhao, L. Guo // 2022 IEEE Conference on Antenna Measurements and Applications (CAMA). – 2022. – Режим доступу до ресурсу: https://ieeexplore.ieee.org/document/10002646.

[2] Tang W. S. A Millimeter-Wave Bandpass Filter Based on Substrate Integrated Dielectric Resonator [Електронний ресурс] / W. S. Tang, S. Y. Zheng, Y. M. Pan // 2021 International Symposium on Antennas and Propagation (ISAP). – 2021. – Режим доступу до ресурсу: https://ieeexplore.ieee.org/document/9614434.

[3] Композиційний надвисокочастотний діелектричний матеріал на основі титанатів магнію та кальцію: пат. UA78081 Україна: H01B 3/12, H01B 3/00 / А. Г. Білоус, О. В. Овчар, Д. О. Дурилін, М. Мацек-Кржманч, М. Валант, Д. Суворов. – № a200501452; заявл. 17.02.2005; опубл. 15.02.2007, Бюл. № 12. – 3 ст.

[4] Sohn J.-H. Microwave dielectric characteristic of ilmenite-type titanates with high-*Q* values / J.-H. Sohn, Y. Inaguma, S.-O. Yoon et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1994. – №33. – P. 5466-5470.

[5] Huang Ch.-L. Improved high *Q* value of MgTiО3-СаТіО3 microwave dielectric ceramics at low sintering temperature / Ch.-L. Huang, M.-H. Weng // Materials Research Bulletin. – 2001. – №36. – P. 2741-2750.

[6] Yang S. Microwave sintering and microwave dielectric properties of (1–x)Ca0.61La0.26TiO3–xNd(Mg0.5Ti0.5)O3 ceramics / S. Yang, B. Liang, C. Liu et al. // Materials. – 2021. – №14. – P. 438.

|  |  |
| --- | --- |
| Автори винаходу: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | Т.О. Плутенко |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | О.І. В’юнов |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | О.П. Федорчук |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | Л.Л. Коваленко  О.З. Янчевський  А.Г. Білоус |