

АО «Научно-производственное предприятие «Исток» им. А.И. Шокина»

На правах рукописи

КОЛОМИН ВИТАЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ

ВЫСОКОДОБРОТНЫЕ РЕЗОНАТОРЫ В СИСТЕМЕ ОКСИДОВ
ВА-MG-TA ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ АВТОГЕНЕРАТОРОВ
И ФИЛЬТРОВ СВЧ

*2.2.2. Электронная компонентная база
микро- и наноэлектроники, квантовых устройств*

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
Андрей Иванович Панас

Фрязино – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. Аналитический обзор технической и патентной литературы.....	13
1.1 Диэлектрические резонаторы	13
1.2 Основные параметры и свойства диэлектрических резонаторов	18
1.2.1 Диэлектрическая проницаемость	19
1.2.2 Тангенс угла диэлектрических потерь.....	21
1.2.3 Добротность ДР.....	22
1.2.4 Температурный коэффициент частоты.....	24
1.3 Применение диэлектрических резонаторов в твердотельной технике СВЧ диапазона.....	25
1.4 Анализ технологического процесса изготовления диэлектрических резонаторов из материала на основе системы оксидов Ва-Mg-Ta.....	30
1.5 Методы синтеза материала $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	33
1.5.1 Одностадийный процесс твердофазного синтеза	33
1.5.2 Двухэтапный процесс твердофазного синтеза.....	34
1.5.3 Способ получения расплавленной соли	35
1.5.4 Совместное осаждение	35
1.5.5 Цитратный гель (метод самораспространяющегося горения)	35
1.5.6 Золь-гель метод	36
1.6 Фазы получаемые при различных методах синтеза $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	37
1.7 Свойства и микроструктура материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta после синтеза	46
1.8 Модификаторы используемые для улучшения параметров ДР на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta	48
1.9 Выводы к главе 1 и постановка задачи исследования.....	58
ГЛАВА 2. Методика экспериментальных исследований	61
2.1 Исходные компоненты	61
2.2 Расчет исходных компонентов для материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.....	63
2.3 Помол и смешивание исходных компонентов.....	64
2.4 Первичная термическая обработка (синтез).....	65

2.5 Формование заготовок диэлектрических резонаторов и их термическая обработка.....	66
2.6 Механическая обработка ДР	68
2.7 Методы измерения параметров диэлектрических резонаторов	69
2.7.1 Измерение параметров ДР в точке по частоте	69
2.7.2 Измерение параметров в диапазоне частот (методика измерения в прямоугольном волноводе)	72
2.8 Выводы ко 2 главе	74
ГЛАВА 3. Исследование и выбор исходных компонентов для синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta	76
3.1 Исследование исходных компонентов.....	76
3.1.1 Гранулометрический состав.....	76
3.1.2 Рентгенофазовый анализ	80
3.1.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	82
3.2 Условия синтеза	86
3.2.1 Технология синтеза	86
3.3 Исследование структуры материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.....	88
3.3.1 Исследования методом рентгенофазового анализа	89
3.3.2 Исследования методом сканирующей электронной микроскопии.....	95
3.3.3 Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии... ..	98
3.4 Технологические процессы изготовления ДР на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.....	101
3.4.1 Обеспечение основной фазы Ва(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ без промежуточных фаз	101
3.5 Выводы к 3 главе	105
ГЛАВА 4. Технологические процессы изготовления диэлектрических резонаторов и методы измерения их параметров	107
4.1 Способ изготовления составного диэлектрического резонатора.....	107
4.2 Групповой метод нагрева ДР для проведения измерений ТКЧ с высокой производительностью и точностью.....	114
4.2.1 Устройства для измерения температурного коэффициента частоты диэлектрического резонатора	114
4.2.2 Метод группового нагрева ДР и измерения ТКЧ	116

4.2.3 Метод измерения температурного коэффициента частоты диэлектрических резонаторов.....	120
4.3 Технологические аспекты изготовления ДР на частоты до 40 ГГц.....	122
4.3.1 Технология изготовления заготовки ДР в виде цилиндрического стержня.....	122
4.3.2 Повышение стабильности достижения добротности ДР не менее 20000	126
4.6 Выводы к 4 главе	133
ГЛАВА 5. Твердотельные генераторы и фильтры СВЧ диапазона на основе диэлектрического резонатора из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta..	135
5.1 Параметры ДР производимых по разработанной технологии в сравнении с параметрами ДР зарубежных фирм.....	135
5.2 Твердотельный генератор СВЧ диапазона на основе ДР	136
5.2.1 Улучшение характеристик твердотельного СВЧ генератора при использовании ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.....	137
5.3 Твердотельный фильтр СВЧ на основе ДР	139
5.3.1 Улучшение характеристик твердотельного СВЧ фильтра при использовании ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.....	140
5.4 Выводы к 5 главе	141
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ А	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	159

Введение

Актуальность темы диссертационного исследования.

Совершенствование радиолокационных систем (РЛС), необходимость решения задач связанных с локацией целей на малых углах над горизонтом в условиях активных помех и мешающих отражений от поверхности земли повышают требования к качеству сигналов передатчиков. Поэтому твердотельные автогенераторы и фильтры СВЧ с диэлектрическими резонаторами активно исследуются, разрабатываются и используются в РЛС. Особый практический интерес к этому классу устройств обусловлен реализуемыми возможностями существенного улучшения стабильности частоты генерируемых сигналов и уменьшения уровня фазовых шумов. Важнейшим элементом твердотельной техники СВЧ-диапазона, который позволяет реализовать высокую стабильность частоты сигнала и низкий уровень шумов, стали высокочастотные диэлектрические резонаторы (ДР). Использование диэлектрических резонаторов в твердотельной технике СВЧ-диапазона в качестве колебательной системы (пассивного стабилизирующего элемента) позволяет улучшить характеристики изделия, поэтому ДР интенсивно исследуются и разрабатываются.

Исследование, создание и производство ДР в АО «НПП «Исток» им. Шокина» активно развивается. Создан комплекс резонаторных термостабильных керамических материалов на основе оксидов Ti-Zr-Sn-La (ЦТО), на основе оксидов Ba-Zn-Zr-Ta-Nd (БЦНТ) и на основе оксидов Ba-Sm-Ti-Sr-Nd (БСТ), а также организовано их производство [1-2]. ДР из материалов ЦТО с диэлектрической проницаемостью (ϵ) ~38-42, БЦНТ(ϵ ~28-32) и БСТ (ϵ ~75-80) используются в твердотельных приборах СВЧ, таких как автогенераторы, фильтры, комплексированные устройства, которые работают в частотном диапазоне от 3,5 до 18 ГГц. Пластины из материала БСТ с металлизационным покрытием используют в качестве согласующих устройств применяемых в СВЧ технике. Разработанные, в АО «НПП «Исток» им. Шокина», типы ДР имеют заданный уровень температурного коэффициента

частоты (ТКЧ), добротности (Q), рабочий частотный диапазон от 2,5 до 20 ГГц и соответствуют мировому уровню (фирмы «Murata», «Temex Ceramics», «TransTech», INC) [3-5].

Для обеспечения требований нового поколения твердотельных СВЧ автогенераторов и фильтров необходимы ДР на основе специальных керамических диэлектриков - материалов со структурой перовскита, которые удовлетворительно себя зарекомендовали для этих целей. Материалы сложных перовскитов $A^{2+}(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ основываются на сложных многокомпонентных системах оксидов металлов. Одним из таких материалов является система из компонентов оксидов Ва-Мг-Та (БМТ), отвечающая формуле $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, которая имеет значение диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 24$. Ведущие мировые компании в Японии (Murata), Франции (Temex Ceramics), США (Trans-Tech, Inc.) производят ДР в системе оксидов Ва-Мг-Та с добротностью не менее 20000 [6-8].

В России диэлектрические резонаторы с высокой добротностью не выпускаются, что является проблемой для отечественных разработчиков твердотельных СВЧ автогенераторов и фильтров. Кроме того, ДР с высокой добротностью требуются отечественным разработчикам твердотельной СВЧ-техники для использования на частотах до 40 ГГц. Учитывая имеющихся ограничений на поставку иностранной элементной компонентой базы, практический интерес представляет создание отечественных диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000.

Для достижения высокой добротности диэлектрических резонаторов используются передовые технологические процессы. Однако, исследования, представленные в зарубежных научно-технических публикациях, имеют фрагментарные данные о технологических процессах изготовления ДР с высокой добротностью. Отсутствует также целостное понимание процессов формирования структуры материала в системе оксидов Ва-Мг-Та.

Согласно документу «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» сообщается [9], что уже

понятны перспективы новых образцов следующих поколений изделий ВВСТ, продукции гражданского и двойного назначения, но их создание невозможно без новых материалов и технологических решений. При этом, многолетняя отечественная и зарубежная практика показывает, что большинство инновационных разработок в ведущих областях промышленности и секторах экономики базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства.

Таким образом, актуальными являются исследования научных и технологических основ стабильного процесса получения отечественных диэлектрических резонаторов с высокой добротностью из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, а также расширение частотного диапазона ДР до 40 ГГц. Применение ДР с добротностью не менее 20000 обеспечат улучшение характеристик твердотельных СВЧ автогенераторов и фильтров, что является важной и актуальной задачей современной СВЧ-техники РФ.

Цель работы – исследовать условия создания отечественных диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с высоким процентом выхода годных, с возможностью обеспечения резонансной частоты до 40 ГГц для улучшения характеристик твердотельных автогенераторов и фильтров СВЧ диапазона.

Постановка задачи – для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести аналитический обзор результатов предшествующих научных исследований в области диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

2. Исследовать влияние модификаторов на образование основной и промежуточных фаз материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta для достижения добротности не менее 20000.

3. Исследовать технологический процесс изготовления диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 с высоким процентом выхода годных.

4. Исследовать технологический процесс изготовления миниатюрных ДР для обеспечения возможности регулирования частоты до 40 ГГц диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

5. Применить диэлектрические резонаторы с высокой добротностью в твердотельных автогенераторе и фильтре СВЧ диапазона и определить улучшение их характеристик.

6. Разработать метод измерения температурного коэффициента частоты (ТКЧ) диэлектрических резонаторов с высокой производительностью.

Объектом исследования служат диэлектрические резонаторы на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

Предметом исследования являются технологические процессы изготовления отечественных диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 в системе оксидов Ва-Mg-Ta для улучшения характеристик изделий электронной техники СВЧ диапазона.

Научная новизна. В диссертации впервые получены следующие результаты:

1. Экспериментально установлено, что введение в систему оксидов Ва-Mg-Ta модификатора Ni_2O_3 сверх стехиометрии в концентрации 0,5...1% обеспечивает добротность ДР не менее 20000 (на частоте 10 ГГц) после спекания за счет образования основной фазы $Va(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ и исключения образования промежуточных фаз.

2. Предложен и реализован оригинальный технологический процесс двухстадийного формования диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta со средним гранулометрическим составом $3,2 \pm 0,3$ мкм, который заключается в одноосном прессовании с удельным давлением 30...40 МПа и последующем гидростатическом прессовании с удельным давлением 150...180 МПа, что обеспечивает сокращение времени спекания с 80 ч до 30 ч при температуре 1600 °С и двукратно повышает выход годных ДР с добротностью не менее 20000.

3. Предложен и реализован технологический процесс двухстадийного формования заготовок ДР в форме цилиндрического стержня из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и спеканием при температуре 1600 °С, что позволяет обрабатывать бесцентровым шлифованием заготовку ДР до диаметра величиной от 1,1 до 3 мм с резкой алмазным диском на миниатюрные резонаторы высотой от 0,5 до 2 мм, обеспечивая рабочие резонансные частоты ДР в диапазоне от 30 до 40 ГГц.

4. Предложен и реализован оригинальный метод группового нагрева ДР для последующего измерения ТКЧ, который обеспечивает увеличение производительности в 6,5 раз с сохранением точности за счет центрующих элементов в измерительной камере.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Введение в систему оксидов Ва-Mg-Ta сверх стехиометрии модификатора Ni_2O_3 в концентрации 0,5...1% обеспечивает добротность диэлектрических резонаторов не менее 20000.

2. Двухстадийный процесс формования ДР, включающий одноосное прессование с последующим гидростатическим уплотнением материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta со средним размером частиц шихты $3,2 \pm 0,3$ мкм, обеспечивает сокращение времени спекания при температуре 1600 °С, в $2,5 \div 2,7$ раза и двукратно повышает выход годных ДР с добротностью 20 000.

3. Двухстадийный процесс формования заготовок ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в форме цилиндрического стержня, спекания при температуре 1600 °С, бесцентрового шлифования до диаметра 1,1 – 3,0 мм и резки стержня на диски высотой от 0,5 до 2 мм обеспечивает создание миниатюрных диэлектрических резонаторов с частотой 30 - 40 ГГц.

Достоверность научных результатов. Полученные результаты исследования не противоречат экспериментальным данным предшествующих исследований в области создания диэлектрических резонаторов. В ходе работы использовались общепринятые эмпирические методы исследования диэлектрических резонаторов. Большая часть экспериментальных данных

обсуждалась автором на тематических научных конференциях российского и международного уровней. Результаты работы опубликованы в научных изданиях, рецензируемых ВАК. Метрологическое обеспечение, а именно измерительное оборудование и стенды, использованное для практических исследований в диссертации, поверено и имеет сертификаты соответствия и паспорта, а также внесено в ГосРеест.

Практическая ценность работы.

1. Предложенный модификатор Ni_2O_3 вводимый в систему оксидов Ва-Mg-Ta обеспечивает стабильную величину добротности диэлектрических резонаторов 20000. На основании достигнутых результатов утверждены технические условия ТУ 20.59.59.900–001–07622667-2023 на отечественный материал в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

2. Предложенный двухстадийный процесс формования заготовок ДР, обеспечивающий сокращение времени выдержки при термической обработке, может быть реализован при изготовлении других типов диэлектрических резонаторов.

3. Предложенный технологический процесс двухстадийного формования заготовок ДР в форме цилиндрического стержня позволяет реализовать механическую обработку до значений диаметра 1,1 мм и последующую резку алмазным отрезным диском по высоте до 0,5 мм, что обеспечивает создание миниатюрных диэлектрических резонаторов с частотой 30 - 40 ГГц. Одновременно с этим сокращается трудоемкость операции механической обработки ДР в 2,3 раза.

4. С помощью оригинального метода группового нагрева ДР реализовано устройство для измерения ТКЧ. Для обеспечения точности измерений в измерительную камеру устанавливаются центрующие элементы за счет чего достигается высокая точность позиционирования ДР относительно центра камеры. Использование оригинального метода группового нагрева ДР позволило увеличить производительность измерения ТКЧ в 6,5 раз по сравнению с аналогичными устройствами.

5. Благодаря применению ДР с большей добротностью из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta улучшены характеристики твердотельных автогенератора и фильтра СВЧ диапазона.

Реализация и внедрение.

Результаты диссертационного исследования использованы в научно-исследовательской работе (НИР) «Фундамент» по созданию технологии изготовления диэлектрических резонаторов с высокой добротностью, проводимой в АО «НПП «Исток» им. Шокина». Диэлектрические резонаторы с высокой добротностью использовались в ОКР «Луна» и ОКР «Заря» по разработке твердотельных СВЧ автогенератора и фильтра. Материалы диссертации используются в образовательной программе филиала РТУ МИРЭА, г. Фрязино, что подтверждается соответствующим актом внедрения. Технологические процессы изготовления диэлектрических резонаторов успешно внедрены в производство АО «НПП «Исток» им. Шокина», что подтверждается соответствующим актом внедрения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (г. Севастополь 2023г.);
- Международная научно-практическая конференция «Мировая наука: новые векторы и ориентиры» (г. Ростов-на-Дону, 2022 г.);
- Всероссийская научно-техническая конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ» (г. Санкт-Петербург, 2017, 2018 гг.);
- Всероссийская научная конференция с международным участием «Третий байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ и оз. Байкал, Горячинск, 2018 г.);
- Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы проектирования, производства и эксплуатации радиотехнических систем» (г. Ульяновск, 2019 г.);

- Научно-практическая конференция «Молодежные научно-инновационные проекты Московской области», (г. Черноголовка, 2019 г.);
- Всероссийская научно-техническая конференция «СВЧ-электроника» (г. Фрязино, 2016, 2018, 2023 гг.);
- Региональная научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов АО «НПП «Исток» им. Шокина» (г. Фрязино, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022 гг.).

Публикации. По результатам проведённых исследований опубликованы 8 статей в рецензируемых журналах из Перечня ВАК, получено 2 патента РФ, сделано 18 докладов на научно-технических конференциях с публикациями статей в материалах конференций и опубликовано одно учебное пособие.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в диссертационном исследовании, получены автором лично либо при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 160 страниц машинописного текста, включая 74 рисунка и графика, 26 таблиц и список литературы из 124 наименований.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор технической и патентной литературы

СВЧ диэлектрические материалы имеют широкий спектр применений от наземной и спутниковой связи, включая программное обеспечение и радио, GPS, и DBS телевидение до мониторинга окружающей среды через спутники [8]. Последние достижения в области СВЧ-связи, спутникового вещания и интеллектуальных транспортных систем привели к увеличению спроса на диэлектрические резонаторы, которые представляют собой керамические диски с низкими потерями, используемые в основном в твердотельной технике СВЧ. В связи с развитием спутниковых систем связи, использующих СВЧ сигнал в качестве несущей частоты, исследования и разработки в сфере миниатюризации устройств стали одной из важных проблем в современном приборостроении. Устройства, работающие на основе диэлектрической оксидной керамики, в области беспроводной связи, позволили уменьшить вес и габариты фильтров, автогенераторов (генераторов), антенн и других устройств двойного назначения. При этом расширяется функциональность устройств. Необходимость миниатюризации СВЧ-устройств является непрерывной движущей силой для исследования и создания все более сложных материалов, благодаря которым возможно улучшение характеристик одновременно с уменьшением размеров и веса [10, 11].

Исследование и создание диэлектрических резонаторов актуально для твердотельной СВЧ электроники, бортовой аппаратуры и аппаратуры специального назначения при конструировании современных образцов вооружения, военной и специальной техники в интересах обороны и безопасности страны.

1.1 Диэлектрические резонаторы

Диэлектрическими резонаторами называют объемные резонаторы из диэлектрических тел без проводящего покрытия [12]. Основной принцип работы диэлектрического резонатора заключается в накоплении энергии при воздействии на него СВЧ сигнала определенной частоты, небольшая часть этой энергии распределяется на границе с воздухом вокруг резонатора.

Основная функция диэлектрических резонаторов заключается в обеспечении стабилизации частоты в изделиях электронной техники, например, в твердотельных СВЧ генераторах и фильтрах для средств связи, и радиолокации. Граничные условия на поверхностях ДР определяются явлением полного внутреннего отражения электромагнитных волн, поэтому такие ДР называют открытыми. Работа диэлектрического резонатора основана на принципе объемного резонанса электромагнитной волны внутри используемого образца диэлектрика. Из теории электромагнитного поля известно [13], что идеальный объемный резонатор представляет собой пространство, которое ограничено поверхностями, обеспечивающими полное отражение электромагнитных волн (так называемые «электрические» стенки). Для ДР отражающей поверхностью является граница раздела диэлектрика и воздуха (так называемые «магнитные» стенки) рис. 1.1.

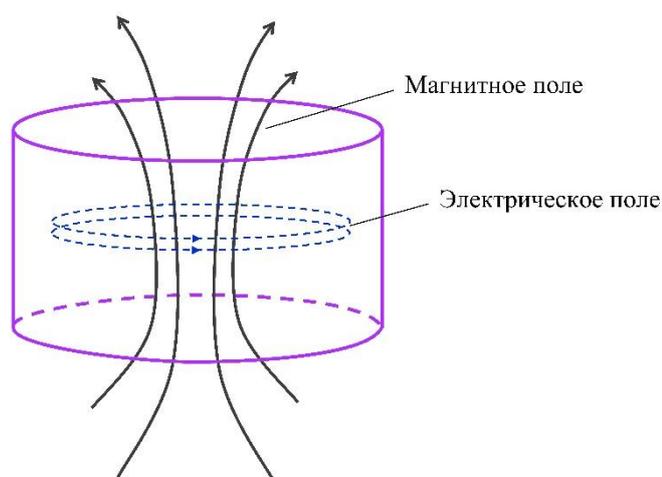


Рис. 1.1. Распределение электрических и магнитных полей в диэлектрическом резонаторе

Диэлектрические резонаторы могут быть классифицированы на открытые и металлодиэлектрические, рис. 1.2. В открытых диэлектрических резонаторах (ОДР) используется принцип объемного резонанса электромагнитных колебаний внутри применяемых диэлектрических элементов (ДЭ). Отражающей поверхностью в ОДР является граница раздела диэлектрик – воздух.

Сложившийся подход к теории и применению ОДР различает две разновидности этих резонаторов [14, 15]: резонаторы, использующие низшие типы электромагнитных колебаний (ОДР НК), и резонаторы, возбуждаемые в режиме азимутальных колебаний высокого порядка (ОДР АК). Основной причиной такого разделения является существенное отличие показателей качества таких резонаторов и связанные с этим различия в их применении [12].

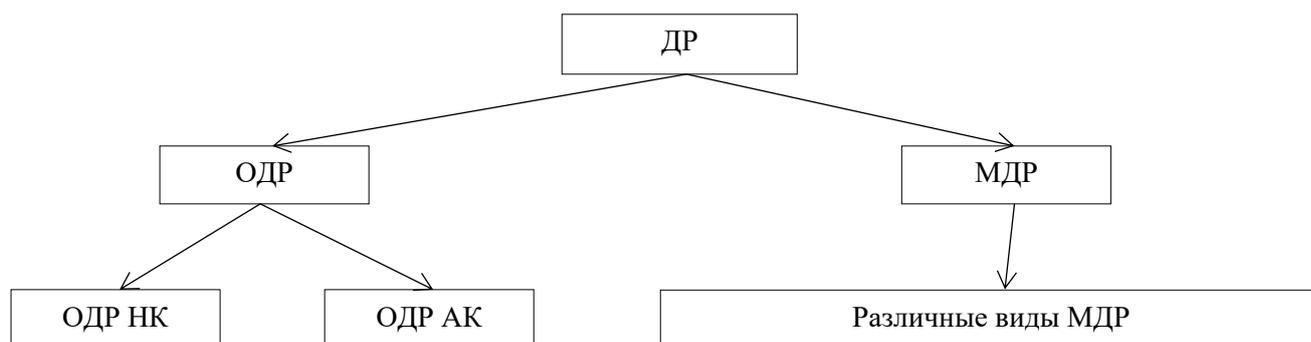


Рис. 1.2. Классификация диэлектрических резонаторов

Наличие границы раздела диэлектрик – воздух практически означает существование вблизи ОДР небольшого внешнего поля, что является их важнейшей особенностью, определяющей специфику теоретического анализа свойств и практического применения в устройствах СВЧ диапазона. Находящиеся рядом с ОДР элементы конструкций СВЧ-устройств изменяют параметры ДР. Расположение вблизи ДР металлических поверхностей необходимо для экранировки устройства в целом, что обусловило выделение отдельного подкласса металлодиэлектрических резонаторов (МДР). В их состав принципиально входят два или более металлических и диэлектрических элементов. МДР отличаются еще большим разнообразием конструкций и свойств, чем ОДР [12].

Диэлектрические тела вследствие явления полного внутреннего отражения являются открытыми резонаторами, однако для существования высокочастотных колебаний необходимо, чтобы потери на тепло и излучение были малы [16]. Данные требования удовлетворяются при использовании диэлектрических материалов с малым тангенсом угла диэлектрических потерь

($\text{tg}\delta < 10^{-2}$) и при реализации способов уменьшения излучения из образца в окружающее пространство за счет следующих факторов:

- 1) возбуждения резонатора на высших типах колебаний, имеющих характер волн типа "шепчущая галерея",
- 2) повышения диэлектрической проницаемости применяемых материалов ($\epsilon > 20$) для резонатора с возбуждением на низших типах колебаний,
- 3) полного или частичного экранирования диэлектрических резонаторов.

Диэлектрические резонаторы с колебаниями типа «шепчущей галереи» могут иметь малые потери на излучение и представляют интерес для техники миллиметровых длин волн и устройств интегральной оптики [17].

Класс миниатюрных ДР образуют высокодобротные (до 20 тысяч) диэлектрические тела и структуры из высокопроницаемых диэлектрических материалов, в том числе и допускающие экранирование, которые нашли широкое применение в твердотельной технике СВЧ диапазона.

Миниатюрные ДР разнообразны по форме. При этом наибольшее применение на практике нашли цилиндрические (дисковые), прямоугольные и кольцевые ДР [18] рис 1.3. С появлением диэлектрических материалов с малыми потерями $\text{tg}\delta$ (менее 10^{-3}) и высокой стабильностью ТКЧ в широком диапазоне температур, ДР стали конкурентоспособными в сравнении с колебательными системами на объемных полостях и отрезках линий.



Рис. 1.3. Диэлектрические резонаторы без отверстия и с отверстием.

Отверстие в центре ДР круглой или прямоугольной формы (рис. 1.3) может служить для поддержки или крепления ДР на диэлектрическом (или металлическом) стержне, а также для внесения внутрь отверстия различных функциональных элементов [19].

Резонаторы с частичной металлизацией рис. 1.4 удобны для пайки и подсоединения навесных полупроводниковых элементов в модульных конструкциях, а также при использовании ДР в качестве антенных элементов [20]. Волноводно-диэлектрические структуры могут служить резонансным звеном, в том числе и при использовании низкопроницаемых ($\epsilon \sim 2 \div 10$) диэлектрических образцов, вложенных в запердельные отрезки волноводов [21]. Применение комбинированных и многослойных структур, содержащих различные типы диэлектриков, включая нелинейные и параметрические, а также ферриты и магниторезистивные пленки, открывают новые функциональные возможности для создания и совершенствования электрически управляемых, нелинейных и параметрических СВЧ-устройств [22].

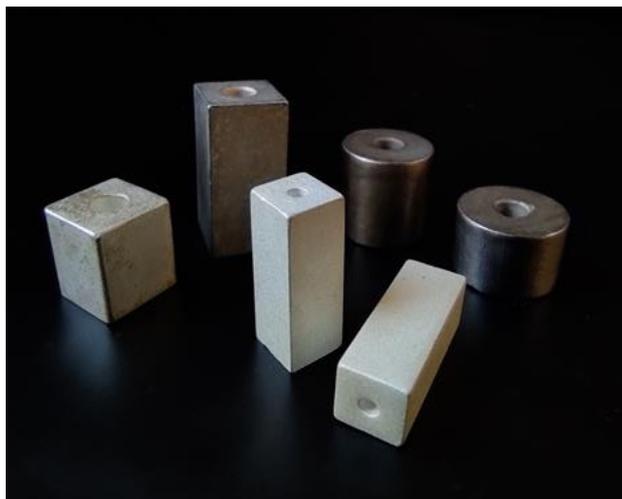


Рис. 1.4. Коаксиальные металлизированные диэлектрические резонаторы.

В диссертационной работе будут рассматриваться открытые диэлектрические резонаторы с возбуждением на низших типах колебаний.

1.2 Основные параметры и свойства диэлектрических резонаторов

Параметры и конструкция твердотельных изделий СВЧ диапазона во многом зависят от параметров используемого ДР, главным образом, от его диэлектрической проницаемости, добротности или тангенса угла диэлектрических потерь, а также температурного коэффициента частоты (ТКЧ) [23]. Кроме этого, при производстве ДР необходимо контролировать такие параметры как объемная масса и прочность на изгиб, так как эксплуатация ДР предполагает ударные и вибрационные нагрузки.

Добротность, ТКЧ и габариты резонатора определяются свойствами материала, из которого он изготовлен, а именно:

- диэлектрическая проницаемость ϵ ;
- тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$;
- температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $\text{TK}\epsilon$;

Далее более подробно рассмотрим каждый параметр в отдельности.

1.2.1 Диэлектрическая проницаемость

Относительная диэлектрическая проницаемость показывает способность материала накапливать энергию, когда к нему приложен потенциал [24]. Для миниатюризации схемы обычно используется материал с относительно высоким значением диэлектрической проницаемости (ϵ). Высокое значение ϵ облегчает миниатюризацию схемы, поскольку длина волны внутри ДР обратно пропорциональна квадратному корню из его диэлектрической проницаемости, определяемой уравнением [12]:

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.1)$$

где λ_d – длина волны в диэлектрике, λ_0 – длина волны в воздухе (фактически в вакууме); ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость.

Размер диэлектрического образца должен быть целым и кратным половине длины волны в диэлектрике, чтобы резонировать на простейшей основной моде [25-26]. Если эту длину волны уменьшить, то должны быть уменьшены и физические размеры резонатора. Диэлектрическая проницаемость материала определяет относительную скорость, с которой электрический сигнал может распространяться в этом материале. Низкая диэлектрическая проницаемость приведет к высокой скорости распространения сигнала. Когда СВЧ волны попадают в диэлектрический материал, они замедляются на коэффициент, примерно равный квадратному корню из диэлектрической проницаемости, что означает, что длина волны уменьшается на ту же величину, а частота не изменяется, как показано на рис. 1.5.

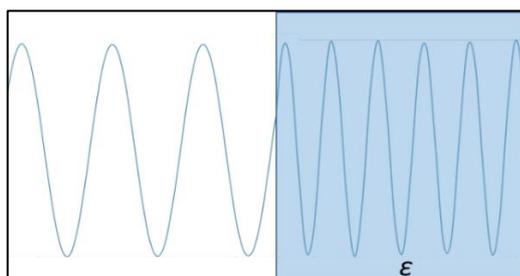


Рис. 1.5 Изменение длины волны при вхождении в диэлектрик

По определению, ϵ_r связано с показателем преломления n соотношением [27-28]:

$$\epsilon_r = n^2 \quad (1.2)$$

Поскольку диэлектрическая проницаемость зависит от частоты, очень редко квадрат показателя преломления, измеренный на оптических частотах, совпадает с диэлектрической проницаемостью, измеренной в микроволнах. Это правило применимо только в том случае, если поляризационные и микроволновые (или радиочастотные) частоты одни и те же, что обычно верно только для элементарных твердых материалов, таких как алмаз ($\epsilon_r = 5,68$, $n^2 = 5,85$) или германий ($\epsilon_r = 16$, $n^2 = 16,73$) [29]. В других материалах это правило не действует, так как процессы дипольной поляризации, происходящие на более низких частотах, обычно не происходят на более высоких оптических частотах. На микроволновых частотах ионные и электронные механизмы поляризации вносят основной вклад в суммарные дипольные моменты и диэлектрическую проницаемость, как показано на рис. 1.6.

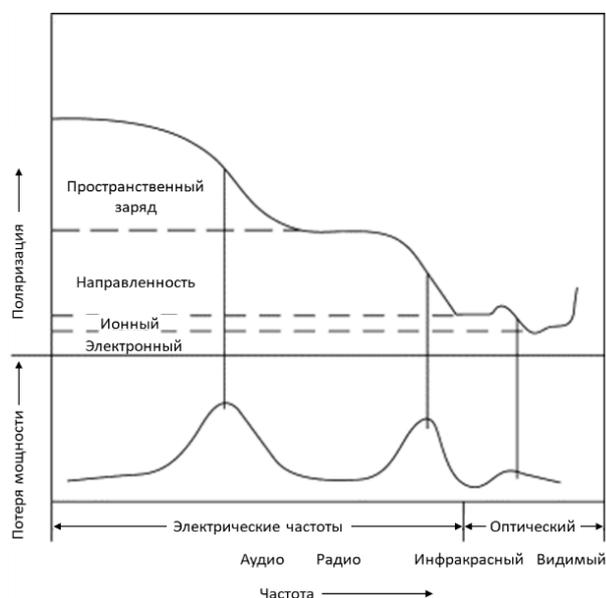


Рис. 1.6 Зависимость процессов поляризации и пиковых потерь мощности от частоты [28].

От значения диэлектрической проницаемости материала и необходимой резонансной частоты, на которой будет работать ДР, зависят габариты

резонатора. Чем выше необходимая резонансная частота, тем меньше по размерам будет ДР.

1.2.2 Тангенс угла диэлектрических потерь

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$) материала обозначает количественное рассеивание электрической энергии из-за различных физических процессов, таких как электрическая проводимость, диэлектрическая релаксация, диэлектрический резонанс и потери от нелинейных процессов [30]. Происхождение диэлектрических потерь также можно рассматривать как связанное с запаздыванием между электрическим полем и векторами электрического смещения. Общие диэлектрические потери представляют собой сумму внутренних и внешних потерь. Собственные диэлектрические потери — это потери в совершенных кристаллах, которые зависят от кристаллической структуры и могут быть описаны взаимодействием фононной системы с переменным электрическим полем. Г.Л. Гуревич и А.К. Таганцев разработали полную теорию собственных диэлектрических потерь [31, 32]. Переменное электрическое поле изменяет равновесие фононной системы, и последующая релаксация связана с диссипацией энергии [31-33]. Фононная частота намного выше, чем микроволновая частота. Следовательно, низкочастотная диэлектрическая релаксация в идеальной решетке должна иметь гармоническое происхождение. В результате энергия поля рассеивает тепло, и образец нагревается. Г.Л. Гуревич и А.К. Таганцев сделали обзор [31] теории собственных потерь. Собственные диэлектрические потери зависят от симметрии кристалла, частоты переменного поля и температуры. Эти собственные потери фиксируют нижний предел потерь в бездефектных монокристаллах или идеально чистых материалах. Ненагруженная добротность диэлектрического резонатора равна обратной величине тангенса угла диэлектрических потерь.

1.2.3 Добротность ДР

Внешние потери связаны с несовершенствами кристаллической решетки, такими как примеси, микроструктурные дефекты, границы зерен, пористость, микротрещины, случайная ориентация кристаллитов, дислокации, вакансии [34]. Потери из-за различных типов дефектов имеют разную частотную и температурную зависимость. Кристаллы, принадлежащие к разным группам симметрии, имеют очень разные температурные и частотные зависимости диэлектрических потерь [31]. Производители диэлектрической керамики часто используют термин «добротность» для обозначения обратной величины тангенса потерь, которую также возможно рассчитать как [8]:

$$Q = 2\pi \frac{\text{максимальная энергия, сохраняемая за цикл}}{\text{средняя энергия, рассеиваемая за цикл}}$$

Термин «добротность» чаще всего ассоциируется с диэлектрическими резонаторами. Добротность (Q), является мерой потерь мощности микроволновой системы. Для ДР потери могут быть четырех типов: (а) диэлектрические, (б) кондуктивные, (в) радиационные и (г) внешние. Коэффициенты качества диэлектрика Q_d , проводимости Q_c и излучения Q_r определяются выражением [8]:

$$Q_d = 2\pi \frac{W_1}{P_d T} = \frac{\omega_0 W_1}{P_d}, Q_c = \frac{\omega_0 W_1}{P_c}, Q_r = \frac{\omega_0 W_1}{P_r} \quad (1.3)$$

где W_1 – полная электрическая энергия, накопленная в резонаторе,

ω_0 – угловая резонансная частота,

P_d , P_c и P_r – мощность в диэлектрике, проводнике и излучения соответственно, и

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0}$$

Нагруженная добротность Q_u связана с другими добротностями соотношением:

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (1.4)$$

где $\frac{1}{Q_d}$ — диэлектрические потери,

$\frac{1}{Q_c}$ — потери из-за проводимости металлических пластин,

$\frac{1}{Q_r}$ — потери из-за излучения.

Конструкция защитного корпуса или металлический корпус играет важную роль в окончательной производительности схемы. Он влияет на вносимые потери, спектральную чистоту, температурную стабильность и подавление паразитных мод.

На практике внешние потери ($1/Q_{ext}$) возникают из-за связи между ДР и системой в которой он работает [35]. Чтобы создать электромагнитное поле в резонаторе, к нему подносят СВЧ – проводящие зонды (обычно в пределах миллиметра друг от друга) - чем выше «ε» резонатора, тем ближе к нему должен быть зонд. Электромагнитные поля вокруг них индуцируют электромагнитные поля в диэлектрической керамике, поэтому они связаны, однако наличие проводящих зондов в силовых линиях электромагнитного поля резонатора приводит к дополнительным потерям. Полная или нагруженная добротность определяется как [9]:

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_{ext}} \quad (1.5)$$

где $\frac{1}{Q_L}$ — это общие потери в системе,

$\frac{1}{Q_{ext}}$ — это потери из-за внешней связи.

Q_L определяется экспериментально по форме резонансного пика, как показано на рис. 1.7. Нагруженная добротность относится к ДР, соединенному с внешней цепью, и его соотношение с ненагруженной добротностью зависит от коэффициентов связи [36].

В амплитуде передаваемого сигнала возникает пик на резонансной частоте, причем пик имеет некоторую конечную ширину. Полоса пропускания определяется как ширина резонансной кривой в точках половинной мощности

(на 3 дБ ниже пика). Пиковая частота (резонансная частота) f , деленная на ширину 3 дБ, равна Q_L .

Нагруженная Q_L получается из измеренной резонансной частоты f и ширины полосы по мощности (-3 дБ) резонанса Δf моды TE_{011} .

$$Q_L = \frac{f}{\Delta f} \quad (1.6)$$

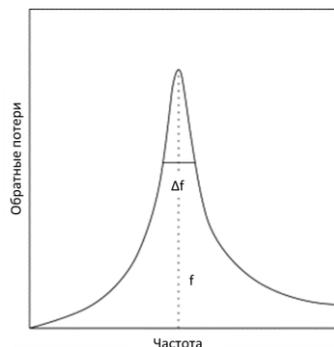


Рис.1.7. Резонансный пик TE_{011} и связанные с ним параметры.

Полоса пропускания резонатора обратно пропорциональна добротности [37]. Таким образом, высокодобротные резонаторы имеют узкую полосу пропускания. Если связь низкая (коэффициенты связи $\ll 1$), то ненагруженная добротность примерно равна нагруженной добротности. На практике часто используются ДР с регулируемыми связями, которые позволяют такое приближение без необходимости измерения коэффициентов связи. Если проводимость, излучение и внешние потери пренебрежимо малы, то

$$Q_L = 1/\text{tg}\delta \quad (1.7)$$

Когда проводятся измерения диэлектрических потерь на определенной частоте получают общий тангенс угла потерь.

1.2.4 Температурный коэффициент частоты

Керамические материалы с различными значениями TK_ϵ , позволяют разработчику твердотельных изделий СВЧ на ДР решать задачу их термостабилизации и при этом учитывать конструктивные особенности используемой линии передачи, а также дестабилизирующие факторы активных приборов, например, полупроводниковых диодов и транзисторов

[38]. Поэтому термостабильная керамика и ДР на её основе обусловили их широкое применение для разработки пассивных и активных устройств СВЧ диапазона, а также устройств в гибридно-интегральном исполнении на основе микрополосковых линий (МПЛ).

В большинстве случаев, при различных температурах окружающей среды, значение TKf должно составлять около $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. TKf имеет следующую зависимость от температурного коэффициента диэлектрической проницаемости $TK\epsilon_r$:

$$TKf = -(\alpha + TK\epsilon_r/2), \quad (1.8)$$

где α коэффициент теплового расширения.

При создании изделий специального назначения на основе ДР с повышенным уровнем термостабильности частотных характеристик, например, СВЧ генераторов, могут предъявляться повышенные требования к параметрам ДР. Одним из таких требований является повышенная точность получения заданных оптимальных значений ТКЧ ДР. В настоящее время при использовании различных диэлектрических материалов изготавливаются ДР с разбросом величины ТКЧ не менее $\pm 0,5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

Благодаря измерению и возможности изменения ТКЧ ДР разработчик твердотельных СВЧ генераторов и фильтров обеспечит температурную стабилизацию всего устройства учитывая особенность конструкции.

1.3 Применение диэлектрических резонаторов в твердотельной технике СВЧ диапазона

Получение минимальных габаритных размеров и массы СВЧ-устройств имеет существенное значение при разработке бортовой радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) и достигается при использовании ДР в гибридно-интегральных схемах (ГИС) благодаря их миниатюрности, отсутствию элементов связи, сохранению стабильности линии передачи. Подобные конструкции устройств отличаются высокой стойкостью к вибрациям и ударо-стойкостью [39-40].

Точность установки ДР в линию передачи или относительно элементов возбуждения и связи в конструкции устройств определяется требованием допустимого изменения основных параметров ДР: его резонансной частоты F_0 , ненагруженной (собственной эффективной) Q_0 и нагруженной Q_n добротностей, а также ТКЧ [41]. В непосредственной близости от металлических поверхностей и проводников точность установки образца должна быть высокой. Так, при размещении ДР вблизи основного проводника МПЛ смещение его на 0,1 мм вызывает для 3-см диапазона 20% смещение Q_n и 0,05% изменение F_0 [42].

Необходимые жесткость и надежность крепления ДР достигаются приклеиванием или пайкой (при наличии металлизации на поверхности резонатора). Диэлектрические элементы крепления ДР, а также применяемые клеи должны иметь малые значения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ для того чтобы вносить минимальные потери в общую схему.

Широкое применение диэлектрических резонаторов (ДР) обусловлено относительной простотой серийного изготовления, повторяемости получаемых параметров, отсутствием сложностей при монтаже в схему прибора, а также низкой себестоимостью [43]. Области использования ДР классифицируют на шесть групп [12]:

- СВЧ фильтры с диэлектрическими резонаторами;
- СВЧ устройства с диэлектрическими резонаторами и ферритами;
- антенные устройства;
- измерительные устройства;
- устройства для обработки СВЧ-сигналов;
- твердотельные СВЧ генераторы с диэлектрическими резонаторами.

Диэлектрические резонаторы являются основой различных видов полосно-пропускающих фильтров, полосно-заграждающих фильтров, частотно-разделительных устройств, фильтров гармоник [44]. От вида фильтра зависит способ включения ДР в схему [45]. На рис.1.10 ДР включен в цепь фильтра при помощи микрополосковой линии передачи.

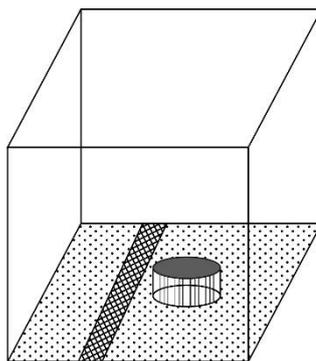


Рис.1.10 Включение ДР через МПЛ

Одним из важнейших требований, предъявляемых к твердотельным генераторам СВЧ-диапазона для бортовой аппаратуры, систем связи или РЛС является обеспечение высокой длительной и кратковременной стабильности частоты выходного сигнала [46]. Выполнение требования по стабильности при создании твердотельных генераторов СВЧ-диапазона представляет сложную задачу, так как практически все элементы, входящие в состав (транзисторы, диоды, вентили и т.д.) чувствительны к температурным воздействиям. Поэтому важнейшим элементом твердотельных генераторов СВЧ-диапазона, позволившим наряду с обеспечением высокой стабильности частоты сигнала и низкий уровень шумов, стали высокочастотные диэлектрические резонаторы. На рис.1.11 ДР включен в цепь твердотельного генератора СВЧ-диапазона при помощи микрополосков связи.

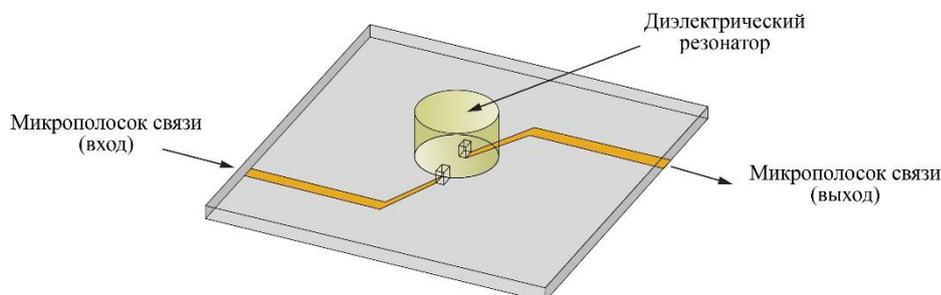


Рис.1.11 Включение ДР через микрополоски связи.

Твердотельные генераторы СВЧ-диапазона с диэлектрическими резонаторами интенсивно разрабатываются и исследуются рис.1.12. Особый

практический интерес к этому классу устройств обусловлен реализуемыми возможностями существенного улучшения стабильности частоты генерируемых сигналов, уменьшения уровня фазовых шумов и миниатюризации конструкций генераторов.



Рис. 1.12. Твердотельные генераторы СВЧ-диапазона, стабилизированные по частоте ДР [47].

Связь миниатюрных диэлектрических резонаторов с различными типами линий передачи СВЧ сигнала может осуществляться достаточно просто, без конструктивного изменения как линий передачи, так и самих ДР. Данная возможность определяет технологичность построения СВЧ-устройств на ДР и возможность сохранения электрических параметров ДР в конструкциях СВЧ-устройств.

Диэлектрические резонаторы применяют не только в твердотельных генераторах и фильтрах СВЧ-диапазона, но и для построения ряда других функциональных элементов и устройств, составляющих основу твердотельной элементной базы радиоэлектронной аппаратуры сантиметрового и миллиметрового диапазона длин волн [12]. В настоящее время ДР используют в качестве колебательных систем различных функциональных изделий в переключающих устройствах, параметрических усилителях, смесителях, умножителях, дискриминаторах, в качестве частотно-избирательных излучающих элементов антенн.

Например, простейшие излучатели (переизлучатели-директоры) на ДР состоят, как правило, из одного ДР, возбуждаемого какой-либо линией передачи и одновременно связанного со свободным пространством. ДР могут работать на низшем Н- или Е-типе колебаний. Их форма может быть

различной, а сами ДР располагаются частично (излучатели) либо полностью (переизлучатели) в свободном пространстве. Возбуждение ДР как антенных элементов, эффективность их излучения и согласование с линией передачи, определяется соотношением коэффициентов связи ДР с линией передачи и со свободным пространством [48]. Проведенные исследования [48, 49] показали возможность эффективной резонансной передачи электромагнитной энергии в окружающее пространство с помощью ДР.

На рисунке 1.13 упрощенно изображены различные варианты антенных решеток на ДР. Направляющие таких решеток определяются количеством резонаторов, расстоянием между ними, их характеристиками направленности, а также амплитудой и фазой токов, возбуждающих ДР [12].

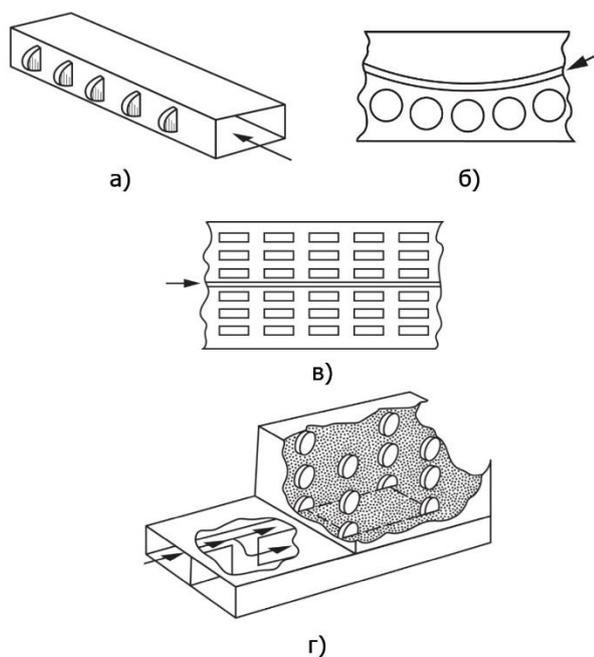


Рис.1.13 Антенные решетки на ДР:
 а- линейная; б – кольцевая; в – плоская, г – объёмная.

Кроме этого, ДР используются в различных устройствах для измерения параметров материалов. Создание устройств для измерения параметров материалов основано на использовании однозначных зависимостей между резонансной частотой ДР и диэлектрической проницаемостью измеряемых материалов. Представляют интерес для измерений параметров материалов зависимости добротности ДР от диэлектрических потерь материалов и степени их влажности. Диэлектрические резонаторы в режиме возбуждения

низшего магнитного или электрического колебания представляют собой датчики интенсивности напряженности магнитного или электрического поля в месте их расположения и поэтому могут быть применены для исследования распределения полей в электродинамических структурах. Чувствительность радиофизических исследований удастся улучшить, применив ДР в качестве концентраторов магнитного СВЧ-поля [12].

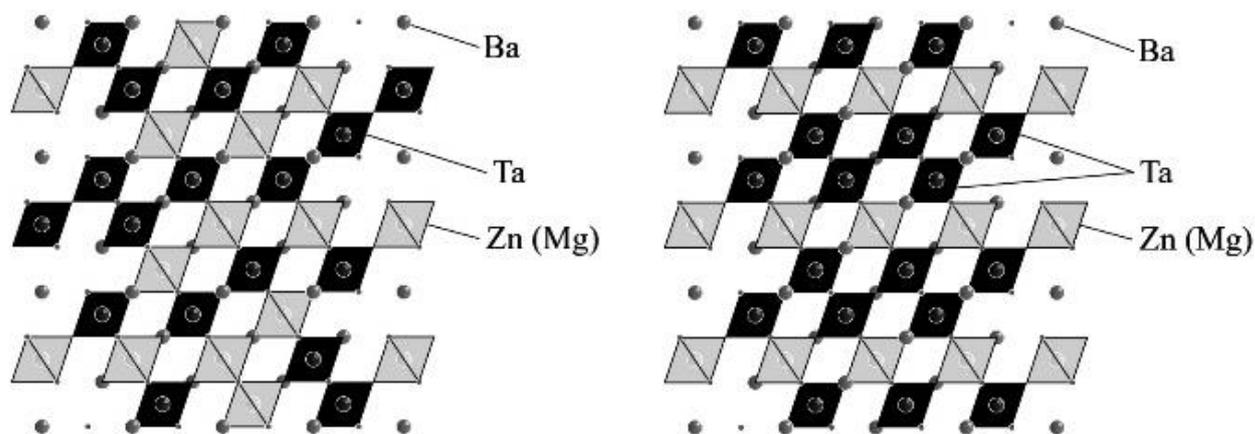
Современная радиоэлектронная аппаратура предъявляет высокие требования к технологическим процессам ее изготовления. Для изделий специального назначения, как правило, характерны повышенные требования к электрическим параметрам ДР и для эффективной работы систем радиосвязи сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн необходимы диэлектрические резонаторы с добротностью не менее 20000 на частоте $F \sim 10$ ГГц и возможностью изготовления ДР на частоты до 40 ГГц. Применение резонаторов с высокой добротностью в устройствах СВЧ-связи позволяет снизить уровень шумов, обеспечить более надежную защиту информации, использовать технику в более высоком частотном (X...Ka) диапазоне длин волн.

Для удовлетворения потребностей отечественных разработчиков твердотельных изделий СВЧ-диапазона в ДР с добротностью не менее 20000 на частоте $F \sim 10$ ГГц в следующих разделах 1 главы рассмотрен материал в системе оксидов Ва-Mg-Ta с диэлектрической проницаемостью ~ 24 обеспечивающий необходимую величину добротности.

1.4 Анализ технологического процесса изготовления диэлектрических резонаторов из материала на основе системы оксидов Ва-Mg-Ta

Материал $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ в системе оксидов Ва-Mg-Ta (БМТ) со структурой перовскит привлекает внимание как со стороны промышленности, так и научных кругов благодаря своим уникальным диэлектрическим свойствам в СВЧ диапазоне частот [50]. Материал на основе $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ имеет неупорядоченную кубическую сложную структуру перовскита, которая

при обжиге при высоких температурах преобразуется в упорядоченную тригональную структуру рис. 1.14. При этом высокие значения добротности материалов на основе $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ обычно связывают с упорядочением катионов Mg и Ta в подрешетке В сложного перовскита [51, 52]. Результатом такого упорядочения является образование 1:2 упорядоченной сверхструктуры, полученной чередованием одного слоя катионов M^{2+} и двух слоев Ta перпендикулярно направлению $\langle 111 \rangle$ псевдокубической ячейки рис. 1.14 [53, 54]. Упорядочение кристаллической структуры кубических перовскитов материала на основе $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ происходит при высокой температуре (1500-1600 $^{\circ}\text{C}$) и требует длительной выдержки (20 и более часов) [11].



а) неупорядоченное состояние;
Кубическая симметрия
Пространственная группа $Rm\bar{3}m$

б) упорядоченное состояние.

Тригональная симметрия
Пространственная группа $R\bar{3}m_1$

Рис. 1.14 Кристаллическая структура $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (M^{2+} - Zn или Mg):

Хотя $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ обладает превосходными диэлектрическими свойствами, такими как добротность не менее 20000 на частоте 10 ГГц, высокую диэлектрическую проницаемость $\epsilon \sim 24$ и малый температурный коэффициент частоты $\text{ТКЧ} < 5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$. При этом существуют сложности в получении материала с заданными свойствами. Например, скорость уплотнения материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta низкая даже при высоких температурах от 1600 $^{\circ}\text{C}$.

Несколько авторов сообщали об улучшении спекаемости за счет использования вспомогательных модификаторов для спекания или легирующих добавок [55-58]. Несмотря на то, что им удалось улучшить диэлектрические свойства материала в системе оксидов Ва-Мg-Та, температура спекания в большинстве случаев оставалась выше 1600°С. Исследователи [59] снизили температуру спекания, добавив стеклофазу. Авторы [60] предположили, что керамика из чистой фазы Ва(Мg_{1/3}Та_{2/3})О₃ может быть синтезирована в двухэтапном процессе: синтез МgТа₂О₆ путем взаимодействия МgО и Та₂О₅ в соотношении 1:1 и последующего смешивания ее с ВаСО₃ в соотношении 1:3 при относительно более низкой температуре. Промежуточное соединение МgТа₂О₆ со структурой кулонита также является хорошим диэлектрическим резонатором с высокой добротностью и положительным ТКЧ [61]. Авторами работы [62] сообщалось, что комплексные перовскиты на основе бария, упорядоченные в соотношении 1:2, могут быть получены при достаточно низкой температуре с использованием модифицированного твердофазного метода с использованием расплавленных солей. В этом методе реакционную смесь смешивают с эвтектической смесью (например, NaCl-KCl), которая при нагревании плавится, образуя идеальную среду для более быстрого протекания реакций между оксидами металлов [63]. Однако в последнее время способы получения смешанных оксидов в твердом состоянии являются менее предпочтительными для синтеза сложных оксидов из-за того, что они снижают чистоту фазы.

Считается, что химические методы получения сложных соединений, такие как золь-гель, обладают преимуществом смешивания ионов атомарного масштаба в жидком состоянии, что позволяет получать особо чистые наноструктурированные порошки. До настоящего времени было предпринято несколько попыток [64-66], направленных на синтез растворов керамических материалов с низкими потерями. Некоторые из них частично успешны, учитывая уменьшение размера частиц и снижение температуры обработки, но в большинстве случаев авторам приходилось идти на компромисс в

отношении диэлектрических свойств [67]. Метод полуосаждения с использованием оксина [68] рассматривается в литературе как первая попытка синтеза основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. После этого ряд исследовательских групп попытались получить материал в системе оксидов Ba-Mg-Ta с помощью альтернативных методов осаждения [66, 69, 70]. Золь-гель процесс синтеза материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta с использованием метода алкоксидных прекурсоров был предпринят Катаямой и соавторами [71] путем гидролиза этоксидов бария, магния и тантала. Позже Рено и др. [72] также сообщили о синтезе $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ с помощью процесса алкоксид-гидроксида. Помимо этих попыток, были сообщения о наносинтезе материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta [73, 74]. Однако, во всех случаях величина добротности была низкой. В золь-гель процессе соседние ионы могут немедленно вступать в реакцию друг с другом при относительно низкой температуре [75]. Однако золь-гель метод не является экономически эффективным из-за необходимости использования дорогостоящих алкоксидов, трудоемких процедур и длительности синтеза. Трудно провести прямое сравнение диэлектрических свойств материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta, полученных различными методами разными авторами. Это связано с различными условиями прокаливания и спекания, используемыми при синтезе, а также с различными методами и режимами, используемыми для измерения диэлектрических свойств [76]. Поэтому в дальнейшем методы синтеза материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta будут рассмотрены в общих чертах для понимания процессов и выбора метода для настоящей диссертационной работы.

1.5 Методы синтеза материала $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

1.5.1 Одностадийный процесс твердофазного синтеза

Процедура синтеза для получения только основной фазы и упорядоченного материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta должна строго контролироваться [77]. Так как в процессе синтеза могут образовываться ряд фаз танталата бария (BaTa_2O_6 , $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{16}$ и т.д.), которые вредны для

стабилизации механизма упорядочения катионов и отрицательно влияют на добротность. Синтез материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta предложено [77] осуществлять методом твердофазной реакции. Реакционную смесь BaCO_3 (99+%), Ta_2O_5 (99,5%) и $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{4}(\text{MgCO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%) берут в стехиометрических пропорциях. Затем измельчали в шаровой мельнице с использованием дистиллированной воды в течение 16-24 часов, при этом не указана информация о материале и размере шаров, соотношения шары:вода:материал. Полученную суспензию высушивают. Далее материал брикетируют и проводят процесс твердофазного синтеза в высокотемпературной печи при температурах выдержки от 600 до 1400°C, с интервалом температур в 50°C, в течение 4 часов. Оптимальная температура синтеза в публикации [77] определяется как 1200°C в течение 4 ч, что является самой низкой температурой, при которой завершается образование основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

1.5.2 Двухэтапный процесс твердофазного синтеза

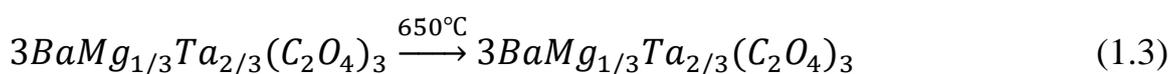
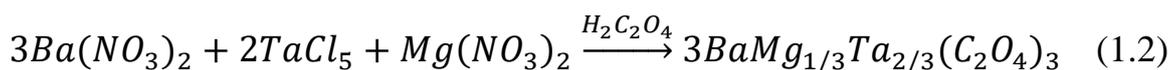
Изначально получают кулумбит MgTa_2O_6 , а затем подвергают взаимодействию с BaCO_3 . Кулонитную фазу MgTa_2O_6 получают путем измельчения стехиометрических количеств $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{4}(\text{MgCO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%) и Ta_2O_5 (99,5%) в дистиллированной воде в течение 16-24 часов. Реакционную смесь прокалывают при 1200°C в течение 8 ч с промежуточным измельчением, после чего тщательно измельчают в агатовой ступке и смешивают с BaCO_3 (99+%) в молярном соотношении $\text{BaCO}_3:\text{MgTa}_2\text{O}_6 = 3:1$. Затем смесь нагревается при температурах 600-1100°C в течение 4 ч с интервалом температур 100°C. Оптимальная температура прокалывания (1200°C в течение 8 ч) определяется как самая низкая температура, при которой завершается образование основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta [77].

1.5.3 Способ получения расплавленной соли

Стехиометрические количества BaCO_3 (99+%) $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{MgCO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%) и Ta_2O_5 (99,5%) смешиваются с эквимольной смесью NaCl-KCl (99,5%). Реакционную смесь и эвтектические соли смешивают в агатовой ступке с использованием ацетона в качестве перемешивающей среды и затем высушивают при температуре 120°C . Прокаливание производится при температуре 800°C в течение 4 часов. После обжига хлориды удаляли из продуктов путем многократной промывки горячей водой до тех пор, пока фильтрат не оставлял осадка раствором нитрата серебра [77].

1.5.4 Совместное осаждение

Нитрат бария $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ (99,9%), нитрат магния $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ (99,9%) и пентахлорид тантала $[\text{TaCl}_5]$ (99,8%) используются в качестве исходных компонентов для синтеза материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta методом осаждения. Щелочные условия поддерживаются в растворе (с использованием аммиака) до тех пор, пока не завершается окончательное осаждение прекурсора $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ с использованием щавелевой кислоты. Последовательность реакций по способу осаждения следующая:

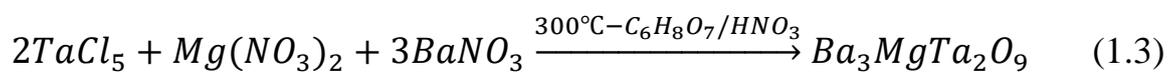


Далее для получения материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta выделяется осадок и прокаливается при 650°C в течение 2 ч [77].

1.5.5 Цитратный гель (метод самораспространяющегося горения)

Преимущество метода цитратного геля заключается в том, что это метод автоматического сжигания, при котором используют простые нитраты или хлориды вместо алкоксидов. В качестве исходных компонентов используются нитрат бария (99,9%), нитрат магния (99,9%) и хлорид тантала (99,8%). Изначально TaCl_5 гидролизует до $\text{Ta}(\text{OH})_5$, который реагирует с

концентрированным HNO_3 . Далее $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ растворяют в деионизированной воде и нагревают до $80\text{--}88^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании. К этому раствору добавляется прекурсор тантала и заданное количество $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (99,5%), растворенного в деионизированной воде. Раствор перемешивается при 90°C в течение 2 ч и медленно концентрируется при 120°C в сушильном шкафу. Раствор дополнительно концентрируется путем быстрого нагревания при интенсивном перемешивании с образованием геля, который далее разлагается при температуре около 300°C с получением черной массы-прекурсора. Реакции, участвующие в этих процессах, являются:

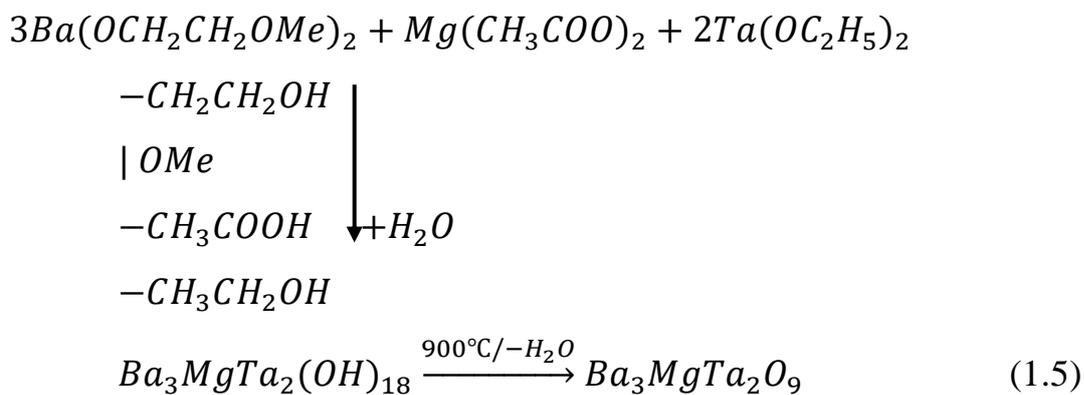
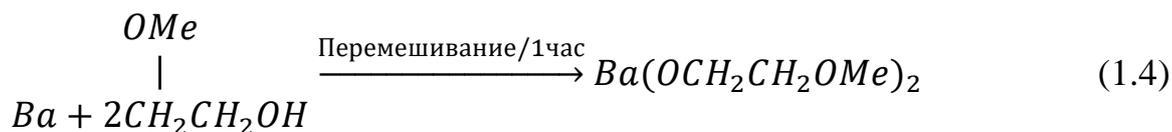


Затем прекурсор прокаливается при 800°C в течение 2 ч для получения фазово чистого материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta [77].

1.5.6 Золь-гель метод

Стехиометрическое количество металлического бария (чистота компонента 99,9+%) растворяется в 50 мл 2-метоксиэтанола (чистота компонента 99%). К этому растворителю добавляется расчетное количество ацетата магния (чистота компонента 99,9+%) и перемешивается в течение 1 ч магнитной мешалкой. Затем его смешивают с этоксидом тантала (99,98%) и снова перемешивают в течение часа, чтобы получить однородную смесь. К смеси медленно добавляют соответствующее количество деионизированной воды с молярным соотношением $\text{H}_2\text{O}:\text{Ba} = 1:2$ до тех пор, пока она полностью не превратится в прозрачный объемный гель. На качество геля значительно влияет количество воды, добавляемой на стадии гелеобразования. При низком содержании воды происходит усадка гелевой сетки, что приводит к вытеснению жидкости из пор во время «старения». С другой стороны, при высоком содержании воды полученный гель не является однородным из-за неконтролируемо высокой скорости гелеобразования [78]. Гель высушивают при температуре около 80°C и хорошо перемешивают. Материал

прокаливается в диапазоне 300-600°C в течение 2 часов. Реакции в этом процессе могут быть проиллюстрированы следующим образом:



Таким образом образуется основная фаза $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ материала в системе оксидов Ва-Мг-Та без промежуточных фаз [78].

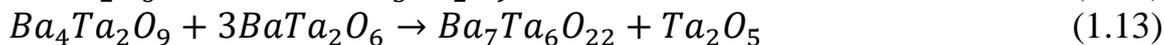
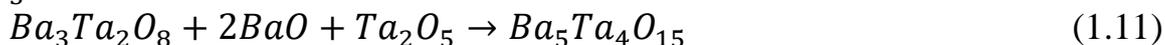
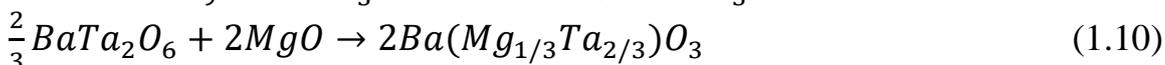
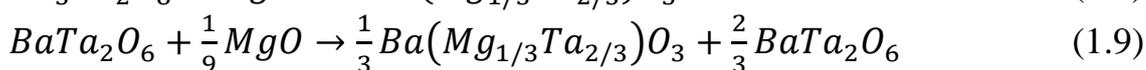
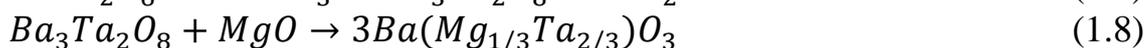
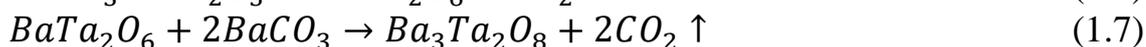
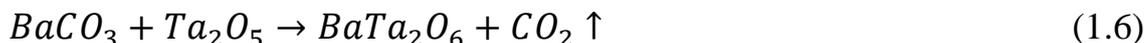
1.6 Фазы получаемые при различных методах синтеза $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Длительная обработка или прокаливание в течение 40 ч при температуре выше 1500°C может привести к испарению расплава ВаО-МгО. Механизм образования материала и кинетика реакции $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ были впервые исследованы Лу и Цаем [79], которые рассчитали энергию активации для образования материала равной 257 кДж/моль. Они смогли вычислить температуру формирования как 800°C, что согласовалось с экспериментом. Чжао [80] синтезировал материал в системе оксидов Ва-Мг-Та при еще более низкой температуре, используя гидратированный Ta_2O_5 методом твердофазной реакции.

Образование фаз и последовательность реакций при получении $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ исследовались с использованием рентгеновской дифрактограммы и представлены в зависимости от температуры на рис. 1.15. Из рис. 1.15 видно, что образование $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ начинается только при 800 °C. Но даже при температурах выше 900°C присутствуют следовые

количества Ta_2O_5 и $BaTa_2O_6$, которые будут полностью устранены только при термообработке выше $1100^\circ C$. Чтобы понять появление танталата бария в качестве дополнительных фаз, необходимо изучить последовательность реакций, которые приводят к образованию $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.

Последовательность реакций $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ следующая [81]:



Согласно приведенным выше реакциям, $BaTa_2O_6$ является первым соединением, которое образуется в последовательности реакций материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta, которое стабильно при низких температурах. Это может быть причиной того, что вторичную фазу $BaTa_2O_6$ можно обнаружить около $700^\circ C$ в дифракционных профилях материала на рисунке 1.15. Также может образовываться следовое количество $Ba_4Ta_2O_9$. Однако следует отметить, что реакция между $BaTa_2O_6$ и $Ba_4Ta_2O_9$ может привести к образованию фаз, подобных $Ba_5Ta_4O_{15}$ или $Ba_7Ta_6O_{22}$ (уравнения 1.10-1.12), то они стабильны даже при высоких температурах [82]. Из $Ba_5Ta_4O_{15}$ и $Ba_7Ta_6O_{22}$ трудно сформировать основную фазу $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, поскольку они должны вступать в контакт с MgO для образования основной фазы $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ в процессе диффузии в твердом состоянии. Следовательно, вероятность образования этих фаз танталата бария должна быть сведена к минимуму для получения высококачественной фазы $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, которая требует строгого контроля за процессом твердофазной реакции.

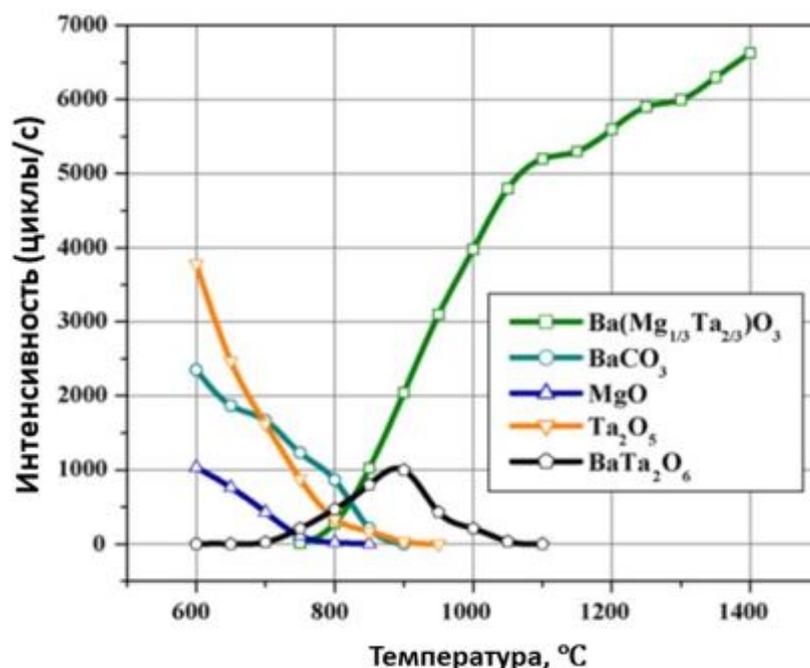


Рисунок 1.15 – Изменение интенсивности наиболее сильных дифракционных пиков исходных компонентов BaCO₃, MgO, Ta₂O₅, BaTa₂O₆ и Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ в зависимости от температуры обработки

На рис. 1.16 сравниваются схемы ТГА/ДТА БМТ, полученные с помощью трех различных твердофазных процессов, таких как одностадийный, двухстадийный и с использованием расплавленной соли. Профиль ДТА материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta, полученный с помощью двухэтапного процесса, приведен на рис. 1.16 (а). График, который показывает последовательность реакции между BaCO₃ и кулонитной фазой MgTa₂O₆, показывает резкий эндотермический спад при 819°C, предвещающий появление фазы Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃. Следует отметить, что эта температура ниже температуры образования фазы (851,8°C) одностадийного процесса. Это явление объясняется высокой реакционной способностью фазы MgTa₂O₆ [83] по отношению к полиморфному BaTa₂O₆ в одностадийной реакции рис. 1.16 (б). В ДТА для одностадийного твердофазного синтеза материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta рис. 1.16 (б) виден эндотермический спад при 422 °C, который может быть отнесен к выделению CO₂ из BaCO₃. Однако при этой температуре было обнаружено выделение небольшого количества воды из реагента (MgCO₃)₄ Mg(OH)₂·5H₂O [84]. В последовательности образования основной фазы Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ примесная фаза BaTa₂O₆, по-видимому,

образуется около 670°C , что отмечено эндотермическим падением кривой ДТА при 667°C . Очевидно, что образование $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ начинается при температуре 851°C , что было подтверждено изменением относительных интенсивностей профилей дифракции рентгеновских лучей, приведенных на рис. 1.15.

Интересно отметить, что температура образования может быть дополнительно снижена менее 750°C рис. 1.16 (с), если процесс твердофазной реакции проводить в расплавленной эвтектической смеси, что может быть объяснено механизмом усиления диффузии в стекловидной среде по сравнению с твердым состоянием. В процессе расплавления соли желаемое соединение образуется только в том случае, если оно термодинамически более стабильно, чем входящие в его состав оксиды, и эта стабильность основана не только на энтропии смешивания. Большая стабильность продукта выражается в том, что он обладает меньшей растворимостью в расплавленной соли, чем любой из входящих в его состав оксидов. Растворимость оксидов в расплавленной соли сильно варьируется, от менее чем 10^{-10} мольной доли до более чем 0,5 мольной доли, обычно 10^{-3} – 10^{-7} мольной доли [85]. Однако из-за малых диффузионных расстояний при тщательном перемешивании составляющих оксидов в расплавленной соли и относительно высокой подвижности частиц в расплавленной соли (от 10^{-5} до 10^{-8} cm^2/c для расплавленной соли, 10^{-18} cm^2/c для твердого состояния) полная реакция выполняется за относительно короткое время. Реакция протекает путем перенасыщения расплавленного солевого растворителя составляющими его оксидами по отношению к получаемому соединению, которое выпадает в осадок из раствора. Также можно наблюдать экзотермическую реакцию около 528°C , возможно, из-за плавления смеси солей. Сообщается [86], что температура реакции сложных оксидов перовскита с низкими потерями может быть дополнительно снижена до 400°C путем подходящего подбора эвтектической смеси.

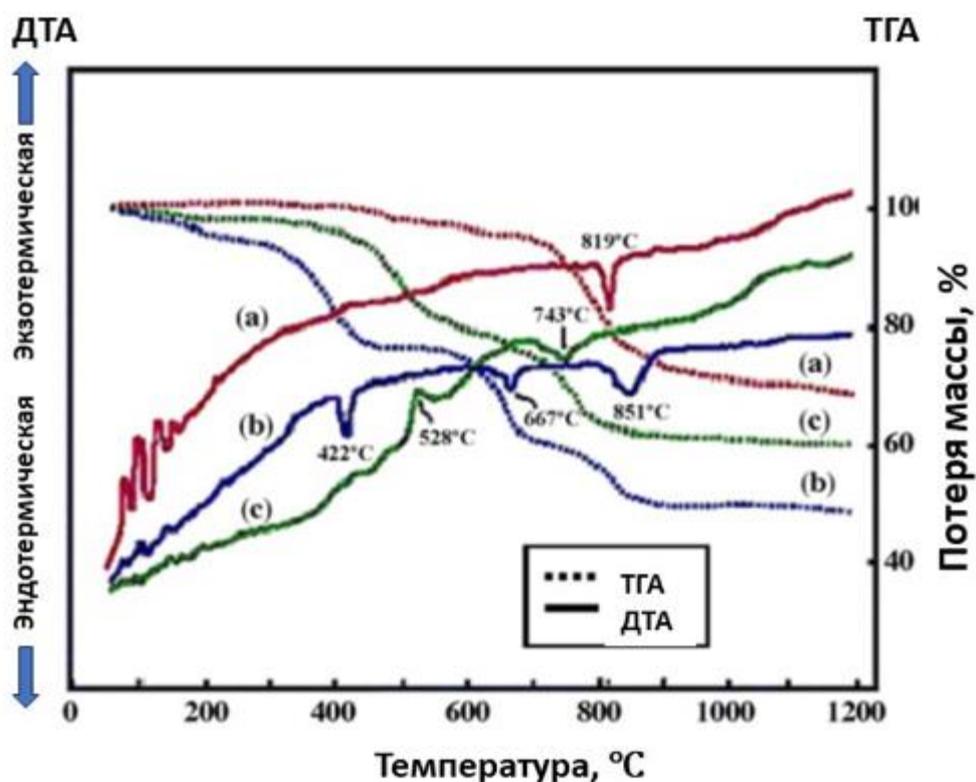


Рисунок 1.16 – Профили ТГА/ДТА $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, полученные твердофазным способом в диапазоне температур 30-1200°C: (а) двухэтапный; (б) одностадийный; (в) методы расплавления соли.

Образцы ТГА/ДТА материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, полученные с помощью методов растворения, приведены на рис. 1.17. Совместное осаждение является одним из способов получения сложных оксидов. Считается, что в процессе осаждения из $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ выделяется 3 моля CO_2 при температуре 146°C, что проявляется в виде экзотермического пика, показанного на рис. 1.17(а). Небольшой эндотермический спад при 310°C показывает выделение CO_2 , за которым следует разложение карбонатов, которое продолжается до 350°C, и оно отмечено эндотермическим спадом при 350°C на кривой ДТА. Образование материала при совместном осаждении происходит при температуре 628°C, что намного ниже температуры образования (>850°C) в методах твердофазной реакции. Считается, что достижение снижения температуры синтеза является результатом улучшения общей однородности смешивания катионов и повышенной реакционной способности исходных компонентов [87]. В золь-гель процессе рис.1.17 (б)

виден эндотермический спад около 326°C , что может быть связано с истощением органических соединений. Кристаллизация основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ начинается примерно при температуре 454°C , при этом в ТГА наблюдается заметная потеря веса. Эта температура ниже, чем та, о которой сообщается в публикации [87], где кристаллизация материала в системе оксидов Ва-Мг-Ta начинается только при температуре около 600°C . Ранее был только один отчет о синтезе материала в системе оксидов Ва-Мг-Ta методом цитратного геля [88], но в нем не сообщалось о диэлектрических свойствах химически полученной керамики материала в системе оксидов Ва-Мг-Ta. Схемы ДТА/ТГА для синтеза с разложением цитратного геля приведены на рис. 1.17(с). Эндотермический спад при 158°C на кривой ДТА был отнесен к температуре плавления лимонной кислоты. Экзотермический пик при 256°C соответствует температуре выгорания цитратного полимера [89]. В этом случае температура образования продукта составляет 495°C , на что указывает сильный экзотермический пиковый профиль в ДТА.

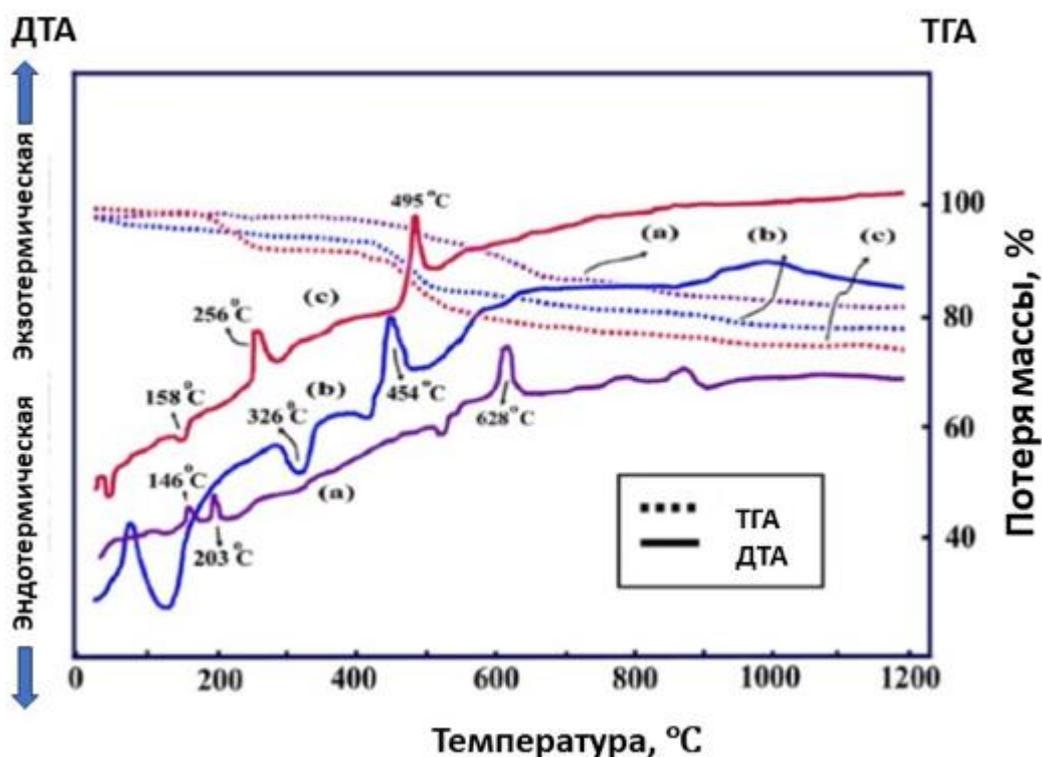


Рисунок 1.17 – Профили ДТА/ТГА фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, полученные с помощью растворов в диапазоне температур $30\text{-}1200^{\circ}\text{C}$: (а) осаждение; (б) золь-гель; (в) цитрат-гель методы

На рис. 1.18 представлены рентгеновские профили материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, полученные методом синтеза методом осаждения и нагретые при различных температурах от 600 до 1400°C. При низких температурах обработки ($\approx 600^\circ\text{C}$) непрореагировавший прекурсор оксалата бария превращается в карбонат, присутствие которого определяется на дифрактограмме материала. При повышении температуры из-за недостаточного перемешивания катионов в осадке обнаруживаются дифракционные пики для MgTa_2O_6 и $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$. Первый реагирует с BaCO_3 с образованием основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, но примесная фаза $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ присутствует в материале даже при нагревании до температур, достигающих 1200°C . Образование промежуточной фазы $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ может происходить из-за недостаточного перемешивания между осадками и BaCO_3 , и успех этого метода заключается в эффективном устранении образования $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ путем прокаливании при более высоких температурах $\approx 1400^\circ\text{C}$. Таким образом, даже несмотря на то, что механизм образования основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ начинается при температурах всего около 650°C рис. 1.16 (а), метод совместного осаждения не рассматривается как целесообразный метод для низкотемпературного синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

Рентгенограммы для формирования материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, полученного с помощью цитратного геля, приведены на рис. 1.19. В растворе содержится много типов катионцитратных комплексов, поэтому концентрация лимонной кислоты может влиять на образование цитратных комплексов и дополнительно влиять на осаждение и сегрегацию во время желирования и обугливания, соответственно [90]. Считается, что как соотношение цитрата к металлу, так и значение рН исходного раствора наиболее важны для получения прозрачного геля без осаждения. Как и в методах твердотельного синтеза, здесь также было обнаружено присутствие BaTa_2O_6 при температуре прокаливании 600°C , но оно исчезает при температурах выше 600°C . Нагревая прекурсор при оптимальной температуре

700-800°C, с помощью этого метода можно синтезировать основную фазу и нанокристаллический материал в системе оксидов Ва-Мг-Та.

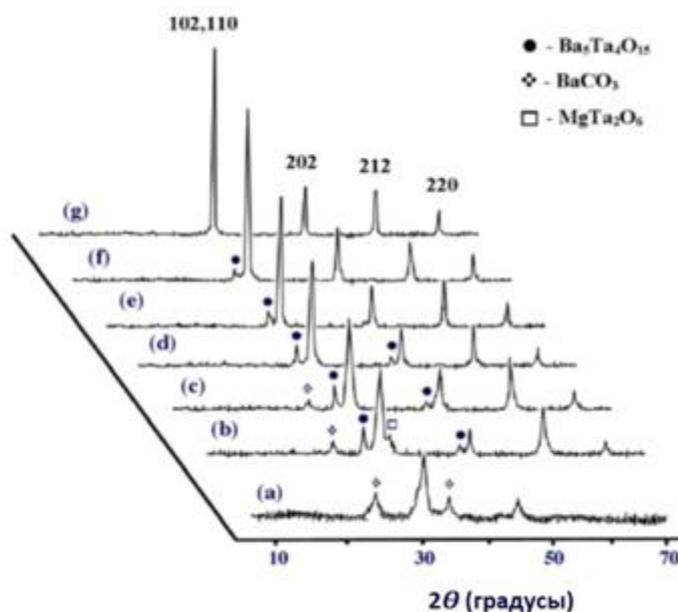


Рисунок 1.18 – Дифрактограммы материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированного методом совместного осаждения (а) для прекурсора, нагретого при 600°C; (b) 700°C; (c) 800°C; (d) 900°C; (e) 1000 °C; (f) 1200°C; 1400°C. (◆) представляет BaCO₃; (●) представляет Ba₅Ta₄O₁₅; (□) MgTa₂O₆.

В золь-гель процессе, как свидетельствуют данные ДТА/ТГА, кристаллизация основной фазы Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ из прекурсора аморфного органического геля начинается при температуре всего лишь 450°C, как показано на рис.1.20. Но ясно, что в диапазоне температур 300-400°C наблюдаются рассеянные пики BaCO₃, которые при дальнейшем нагревании при 500°C исчезают. Это наблюдение о присутствии BaCO₃ в полученном методом золь-геля материале в системе оксидов Ва-Мг-Та согласуется с предыдущим наблюдением Макларена и Понтонна [86]. Формирование нанокристаллического материала в системе оксидов Ва-Мг-Та очевидно по линейному уширению основных пиков.

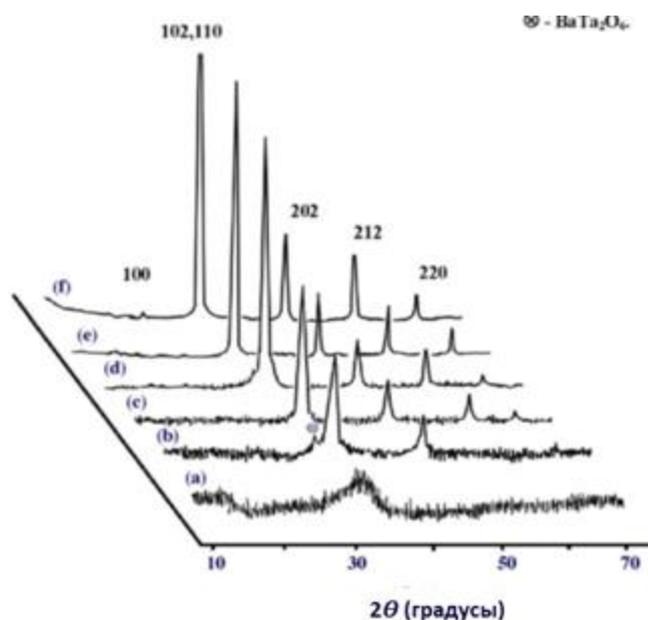


Рисунок 1.19 – Дифрактограммы материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированного методом цитратного геля (а) для прекурсора, нагретого при 500 °С; (б) 600 °С; (в) 700 °С; (г) 800 °С; (е) 900 °С; (ф) 1000 °С. (\otimes) означает BaTa_2O_6

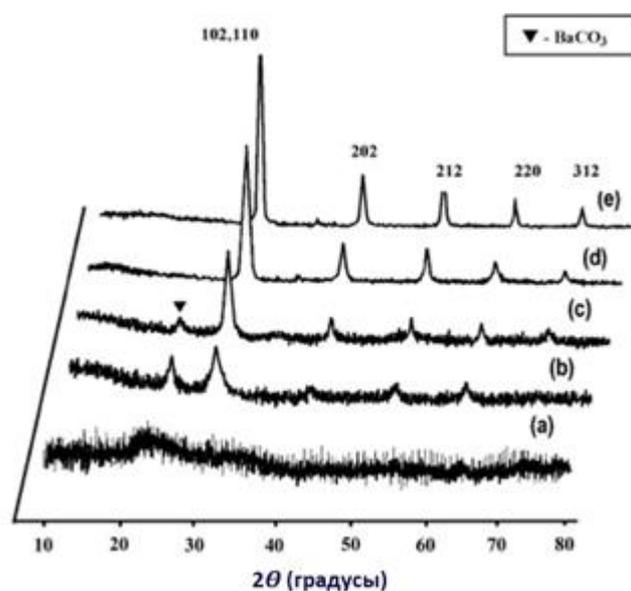


Рисунок 1.20 – Дифрактограммы материал в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированного золь-гель методом (а) для прекурсора, нагретого при 80°С и впоследствии нагретого при (б) 300°С; (с) 400°С; (д) 500°С; (е) 600°С. (\blacktriangledown) расшифровывается как BaCO_3 .

Таким образом важно определиться с методом синтеза материала в системе оксидов Ва-Мг-Та и образования только основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ без промежуточных фаз.

1.7 Свойства и микроструктура материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta после синтеза

Свойства материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta зависят от способа синтеза. Изменение распределения частиц по размерам также варьируется в зависимости от методов синтеза и температур обработки. Размер кристаллитов, полученных с помощью синтеза расплавленной соли, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера составляет 76 нм, что меньше, чем при одно- и двухступенчатом твердофазной реакции. При этом, средние размеры кристаллитов химически полученных материалов составляют 85 и 23 нм для метода осаждения и цитратного геля соответственно. Различные скорости осаждения каждого отдельного соединения могут приводить к микроскопической неоднородности и образованию агломератов, что, как правило, считается, способствует более высоким значениям распределения частиц по размерам при использовании методов совместного осаждения. Наименьший размер кристаллитов 15-18 нм наблюдался для материалов, полученных золь-гель методом. Одной из причин меньшего размера частиц в золь-гель процессе является то, что алкоксиды металлов гидролизуются лишь частично, что приводит к разветвлению и сшиванию. Реакция полимеризации образует трехмерные структуры и позволяет избежать каких-либо явлений сегрегации, что в конечном итоге определяет размер частиц.

Частицы материала имеют сферическую морфологию и образуют агломераты, что в конечном итоге затрудняет визуализацию их наноструктуры. Однако, средний размер частиц может быть оценен как 18 нм по результатам полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и анализа изображений, который находится в том же порядке, что и размер, определенный по формуле Дебая-Шеррера (15 нм).

Микроструктура, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) из четырех образцов материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, синтезированных методами твердофазного осаждения, золь-гель и цитрат-гель-геля и спеченных при 1625, 1600, 1500 и 1550°C,

представлена на рисунке 1.21(a)-(d) соответственно. Указанные выше температуры спекания были оптимизированы для достижения наилучшей плотности. Твердофазный синтез требовал спекания при температуре $1625^{\circ}\text{C}/2$ ч, и на рис. 1.21(a) наблюдались более крупные зерна со средним диаметром около 22,5 мкм. Синтез методом осаждения требовал спекания при $1600^{\circ}\text{C}/2$ ч для достижения уплотнения, и в микроструктуре можно было увидеть зерна среднего диаметра 4,7 мкм рис. 1.21 (б). Тенденция к уплотнению такова: твердое состояние > осаждение > цитратный гель > золь-гель.

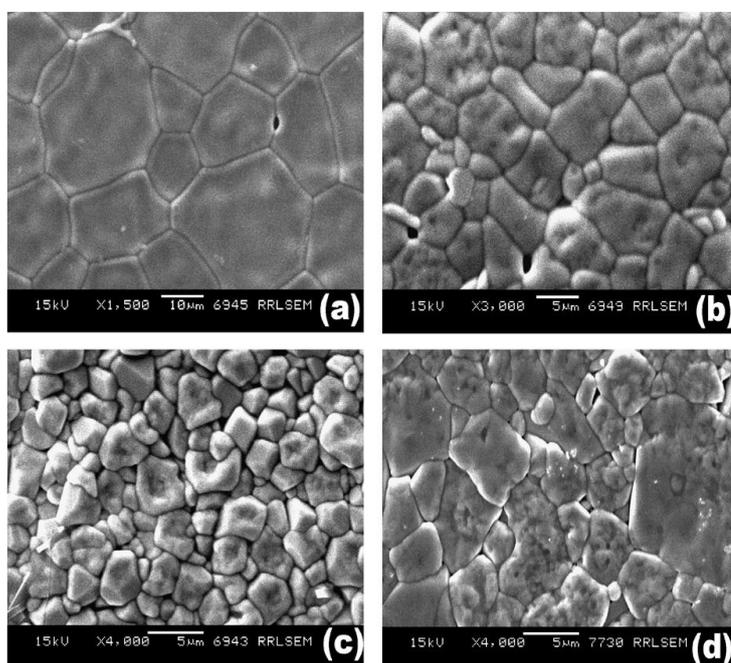


Рисунок 1.21 – Микроструктура спеченного материала в системе оксидов Ва-Мг-Та из материалов, синтезированных: (а) твердофазным методом (температура спекания 1625°C); (б) осаждением (температура спекания 1600°C); (в) золь-гель (температура спекания 1500°C); (д) цитратный гель (температура спекания 1550°C)

По данным научно технической литературы [90-91] известно, что теоретическая плотность материала в системе оксидов Ва-Мг-Та составляет $7,5 \text{ г/см}^3$. Исходя из проводимого анализа научно-технической литературы можно сделать вывод о том, что из твердофазных методов более высокое уплотнение наблюдается при одностадийном твердофазном способе (94,8% от

теоретической плотности), за которым следует метод расплавленной соли (94,5%). Образцы, приготовленные методом растворения, были спечены при различных температурах, но тенденция к уплотнению довольно слабая в методах получения через раствор. Самую низкую кажущую плотность имели образцы, сформованные из материалов, полученных по золь-гель технологии. При этом их кажущаяся плотность составляла около 92 % от истинной плотности материала, численное значение которой было вычислено на основании параметров решётки, полученных методом рентгенографии. Значения добротности ДР не менее 20000 из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta достигаются тогда, когда в его структуре отсутствуют открытые и закрытые поры, то есть чем выше объемная масса материала (плотность).

1.8 Модификаторы используемые для улучшения параметров ДР на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

Чен и Сузуки [91] увеличили объемную массу материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с помощью процесса синтеза многократным спеканием и исключили промежуточную фазу в процессе синтеза. В дополнение к изменению процесса спекания материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, также были проведены исследования по добавлению таких модификаторов в материал в системе оксидов Ва-Mg-Ta для снижения температуры спекания, как например $MnCO_3$, $BaZrO_3$, $BaWO_4$ и $BaZnO_3$ [92-95]. В работе [96] керамику $Ba[Mg_{(1-x)/3}Sn_xTa_{2(1-x)/3}]O_3$ (БМСТ, $x = 0-0,25$) получали по твердофазной реакции. Было исследовано влияние замещения Sn на структуру, микроструктуру и микроволновые диэлектрические свойства $Ba[Mg_{(1-x)/3}Sn_xTa_{2(1-x)/3}]O_3$. Керамику БМСТ готовили методом двухэтапного обжига. Стехиометрические количества $BaCO_3$ и SnO_2 чистотой [$>99\%$] смешивали и измельчали в банке из полиэтилена с шариками из диоксида циркония и деионизированной водой в течение 10 часов. Материал прокаливали при температуре $1200^\circ C$ в течение 3 ч на воздухе. После трехчасового прокаливания при $1200^\circ C$ был синтезирован $BaSnO_3$. Позже

стехиометрические количества BaCO_3 (>99%), MgO (>99%), Ta_2O_5 (>99%) и готового BaSnO_3 смешивали и измельчали в барабанной мельнице. Материал прокаливали при более высокой температуре 1300°C в течение 3 часов. Смеси материалов взвешивали в соответствии с нестехиометрическим соотношением $\text{Ba}[\text{Mg}_{(1-x)/3}\text{Sn}_x\text{Ta}_{2(1-x)/3}]\text{O}_3$ ($x = 0-0,25$). Позже, с использованием 6 масс.% поливинилового спирта (ПВС) в качестве связующего, мелкодисперсный материал был спрессован в цилиндрические образцы при удельном давлении 20 МПа и спечены при 1450°C в течение 6 ч на воздухе. Как было показано симметрия кристалла увеличивалась с концентрацией Sn^{4+} от гексагональной структуры к кубической, а упорядоченная фаза трансформировалась из упорядоченной структуры 1:2 в упорядоченную структуру 1:1. То есть замена Sn не только способствовала снижению температуры спекания, но и регулировала температурный коэффициент частоты. При частичной замене Sn на Mg и Ta температура спекания снизилась с 1650 до 1450°C по сравнению с керамикой из чистого $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. ДР из такого материала обладали добротностью 13500 на частоте 10 ГГц. Для улучшения значений ТКЧ был введен BaSnO_3 , и были достигнуты следующие диэлектрические свойства для $\text{Ba}[\text{Mg}_{(1-x)/3}\text{Sn}_x\text{Ta}_{2(1-x)/3}]\text{O}_3$ ($x = 0,2$), спеченной при 1450°C в течение 6 часов, ($\epsilon_r = 24,1$, $Q \cdot f = 138\,500$ ГГц и $\text{ТКЧ} = +0,2$ ppm/ $^\circ\text{C}$).

В работе [97] были исследованы изменения сверхрешетки перовскита и $\text{Ba}_{0,5}\text{TaO}_3$ в зависимости от времени спекания для $(\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Исходными материалами были химикаты высокой чистоты BaCO_3 (99,9%), PbO (99,5%), MgO (99,9%) и Ta_2O_5 (99,9%). Исходный материал был получен с использованием метода прекурсора B-узла [98]: твердофазное прокаливание $\text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ при температуре 1200°C в течение 2 ч с последующим взаимодействием продуктов с BaCO_3 и PbO при 850 и 900°C в течение 2 ч (с промежуточным измельчением). После изостатического прессования образцы обжигали при 1500°C в течение 1-12 ч. На стадии спекания наряду со примесными фазами перовскитовой сверхрешетки, а также $\text{Ba}_{0,5}\text{TaO}_3$ проявились отражения структуры перовскита. Октаэдрические катионы Mg и

Та в перовските $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ проявляли упорядоченную конфигурацию 1:2. Такое структурное упорядочение между катионами B -узла B' и B'' было наглядно продемонстрировано Рэндаллом [99-101]. При этом, упорядочение между двумя видами катионов B -узла не наблюдалось в $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (ПМТ). Между тем, прокаленные материалы бинарной системы БМТ-ПМТ были идентифицированы как монофазный перовскит, за исключением небольшой доли «паразитного» пирохлора в ПМТ. Однако после спекания в бинарных композициях появились посторонние пики (в дополнение к основной структуре перовскита), особенно близкие $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Интенсивность рентгеновской дифракции пиков сверхрешетки перовскита преимущественно увеличивалась с увеличением времени спекания. Было также обнаружено, что интенсивность $\text{Ba}_{0.5}\text{TaO}_3$ увеличивается после спекания. Кроме того, доли двух фаз перовскитной сверхрешетки и $\text{Ba}_{0.5}\text{TaO}_3$ изменялись с одинаковой скоростью с увеличением времени спекания.

В работе [102] было изучено влияние добавки BaWO_4 на структуру и свойства керамики $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Сырьем служили исходные компоненты BaCO_3 , WO_3 , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и Ta_2O_5 (99,99%). Керамика БМТ-БВ была синтезирована с помощью обычной технологии твердотельного спекания. Материал БВ добавляли в материал в системе оксидов Ba-Mg-Ta в количестве 2 масс.%, 4 масс.%, 6 масс.% и 8 масс.%. Соединения перемешивали в течение 12 ч в полиэтиленовых банках с шарами из диоксида циркония, высушивали и прокаливали при температуре 1200°C с выдержкой 2 часа. После повторного измельчения материал высушивали, прессовали в диски и затем спекали при 1490°C с выдержкой 3 часа. Результаты показали, что параметры решетки (a , c) постепенно уменьшаются с увеличением содержания W^{6+} ; отношение параметров решетки (c/a) и степень упорядоченности достигают максимального значения при $x = 0,04$, а затем постепенно уменьшаются с увеличением концентрации W^{6+} . Все это указывает на то, что изменения произошли в структурах керамики БМТ-БВ при $x = 0.04$. Ионы W^{6+} замещали ионы Ta^{5+} в B'' -узле $\leq 0,04$; ионы W^{6+} лишь частично

замещали ионы Ta^{5+} в зоне B'' -узла при $x \geq 0,04$, а остальные ионы W^{6+} (в виде $BaWO_4$) остаются на поверхности материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta. Границы зерен основных кристаллов образовали жидкую фазу во время спекания, и в конечном итоге образовали стеклофазу после охлаждения при $x \geq 0,04$.

В работе [103] было исследовано влияние замещения Zn на Mg на кристаллическую структуру, колебания решетки и диэлектрические свойства материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta. Как упоминалось ранее, в настоящее время в качестве диэлектриков используется сложная перовскитовая керамика с общей формулой $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ ($B' = Mg, Ni$ и Zn и $B'' = Nb$ и Ta), которая обладает превосходными диэлектрическими свойствами: высокой диэлектрической проницаемостью, низким тангенсом угла потерь и близким к нулю температурным коэффициентом частоты для изготовления ДР. Состав $Ba([Mg_{1-x}Zn_x]_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) керамики был получен традиционным методом твердофазной реакции. В качестве исходных компонентов использовались высокочистые $BaCO_3$, MgO , ZnO и Ta_2O_5 . Поскольку MgO гигроскопичен, его сначала обжигали при температуре $600^\circ C$. Шихту стехиометрического состава, для получения однородного по объёму состава смешивали путём измельчения в шаровой мельнице. Полученную суспензию высушивали при $100^\circ C$ и прокаливали в течение 4 ч при $1300^\circ C$ на воздухе. Далее материал подвергали измельчению в шаровой мельнице в деионизированной воде в течение 12 часов. Измельченный материал гранулировали с ПВС и прессовали под давлением 100 МПа с использованием одноосного прессования. Образцы спекали при температуре $1500-1600^\circ C$ в течение 6 ч на воздухе. Результаты комбинационного рассеяния показали преобладание упорядоченной структуры 1:2 при всех содержаниях замещения Zn. Все режимы комбинационного рассеяния смещаются к более низким частотам с увеличением замещения Zn. Ковалентная связь между Zn и O в БЦТ намного прочнее, чем между Mg и O в БМТ, благодаря 3d-орбитали Zn. Источником ковалентной связи Zn–O является гибридизация Zn 3d-орбитали

и O 2p-орбитали. Замена Zn на Mg приводит к образованию более длинных и слабых связей Ta-O, что может быть одной из причин изменения спектроскопии комбинационного рассеяния света и микроволновых диэлектрических свойств системы БМЦТ. В работе [103] была получена высокоупорядоченная керамика БЦТ.

В работе [104] исследовалось влияние легирования Nb₅₊, V₅₊ или Ga³⁺, на состав, структуру и морфологические характеристики материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta. Материал в системе оксидов Ba-Mg-Ta получали из реагентов высокой чистоты обычным методом твердофазной реакции, применяя в качестве исходных материалов карбонат BaCO₃ и оксиды MgO, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, Al₂O₃, которые взвешивали, гомогенизировали и измельчали шарами из диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия в течение 2 ч, затем сушили при 50°C в течение 3 ч. Молярная концентрация оксидов находилась в диапазоне (0,25-1,00) моль % (0.25 %, 0.50 %, 0.75 %, 1.00 %). Смеси прекурсоров односно прессовали в диски и прокаливали при температуре 1250°C в течение 2 ч на воздухе. Затем прокаленные диски подвергали измельчению в шаровой мельнице. В измельченный материал вводили временное технологическое связующее ПВС, перетирали фарфоровым шпателем в фарфоровой чашке для равномерного распределения ПВС по объёму массы и затем гранулировали протираем полученной массы через сито с размером ячейки 1 – 2 мм. Из полученного гранулята методом односного прессования при удельном давлении 150 МПа формовали образцы для исследования. Нелегированный и легированный материал в системе оксидов Ba-Mg-Ta спекали при 1550°C, 1600°C или 1650°C в течение 4 ч на воздухе. Как было показано, относительная плотность, размер зерен и диэлектрическая проницаемость увеличиваются с увеличением молярной концентрации легирующей добавки и повышением температуры спекания. Был получен материал в системе оксидов Ba-Mg-Ta с небольшим количеством примесных фаз. При температурах спекания выше 1600°C на СЭМ-изображениях образцов материала в системе

оксидов Ва-Мг-Та, легированных Nb^{5+} и V^{5+} , видны более крупные зерна, гладкие поверхности и края, а также уменьшенная межкристаллитная пористость. ДР из материала в системе оксидов Ва-Мг-Та с 0,5 мол. % Nb_2O_5 , спеченный при 1650 °С, демонстрировали значение добротности 22000 на частоте 10 ГГц.

В работе [105] неупорядоченный материал в системе оксидов Ва-Мг-Та был получен методом твердофазного синтеза. Ионы Sn^{4+} были включены для того, чтобы привести в беспорядок В-узел структуры перовскита. В качестве исходных компонентов использовали $BaCO_3$ и $MgCO_3$ (99,99%) и Ta_2O_5 (99,99%) с площадью поверхности 6,61 м²/г. SnO_2 (99,99%) был добавлен в качестве модификатора для спекания. Исходные компоненты со стехиометрическим соотношением $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ и некоторого количества SnO_2 (10% от концентрации В) измельчали в полиэтиленовой емкости с шариками из диоксида циркония в спирте в течение 48 часов. Высушивали измельченную суспензию при температуре 80°С в течение 24 ч в сушильном шкафу, далее материал измельчали, просеивали через сито 200 (по ГОСТ 6613-86 принятому в РФ это 0,200) и прокачивали при температурах 800, 1000, 1100, 1200 и 1300°С в проточном кислороде в течение 4 ч. Образцы спекали при температуре 1600°С в атмосфере кислорода в течение 4 часов. Размер зерен керамики составлял около 12 мкм. Ни в зернах, ни между ними пор обнаружено не было. Коэффициент пропускания материала составлял 66% при длине волны 580 нм. Показатель преломления составлял 2,09 при 1600 нм. В работе были сделаны выводы о том, что полученная основная фаза $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ перовскитного типа может быть прозрачной, если в ней присутствует неупорядоченная псевдокубическая фаза. Ион Sn^{4+} может замещать Mg^{2+} и Ta^{5+} в участке В и приводить к неупорядочению перовскитного типа.

В работе [106] было исследовано влияние B_2O_3 на микроструктуру и микроволновые диэлектрические свойства ДР из материала в системе оксидов Ва-Мг-Та. Керамика $BMT+xB_2O_3$ с содержанием $0,0 \leq x \leq 20,0$ мол.% была

получена обычным твердофазным синтезом. Исходные компоненты BaCO_3 (99,95%), MgO (99,95%) и Ta_2O_5 (99,95%) смешивали 24 часа в емкости из полиэтилена с шарами из диоксида циркония, затем сушили и прокачивали при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. После прокачивания добавляли V_2O_5 ($\geq 95\%$) и BaV_4O_7 и повторно измельчали 24 часа. Повторно измельченный материал БМТ с добавлением V_2O_5 или BaV_4O_7 измельчали и прессовали в диски. Заготовки спекали при температуре $1300\text{--}1650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Керамика $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15.5}$ также была изготовлена по тем же процессам, и температуры ее прокачивания и спекания составляли 1000 и $1350\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Добавление V_2O_5 к материалу БМТ позволило проводить спекание при температурах до $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Фаза BaV_4O_7 , которая плавится примерно при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, возможно, была ответственна за снижение температуры спекания. Присутствие второй фазы $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ наблюдалось в материале БМТ, содержащей большое количество V_2O_5 . Относительная плотность и ϵ_r были значительно увеличены при добавлении небольшого количества V_2O_5 . Значение добротности также увеличивалось при добавлении небольшого количества V_2O_5 , но уменьшалось, когда содержание V_2O_5 превышало $0,5$ мол.%. Уменьшение значения добротности было объяснено присутствием примесной фазы $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$. Свойства ДР $Qf = 195\ 000$ ГГц, $\epsilon_r = 24$ и ТКЧ = $4,74$ ppm/ $^\circ\text{C}$ были получены путем добавления $0,5$ мол.% V_2O_5 к материалу БМТ и спекания при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Аналогичный результат был получен для материала БМТ с добавлением BaV_4O_7 , спеченной при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов.

В работе [107] было изучено влияние замещения оксида Ni на диэлектрические свойства и колебания решетки $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. $\text{Ba}([\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x]_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0,3$) получали обычным способом реакции со смешанными оксидами. Использовали особо чистые реагенты оксидов магния, никеля и тантала, а также карбонатов бария. Стехиометрические составы смешивали в шаровой мельнице с использованием шаров диоксида циркония, стабилизированных иттрием, в деионизированной воде, а затем прокачивали

4 часа при 1300°C на воздухе после сушки. Затем подвергали шаровому измельчению с распределением частиц по размерам около 1 мкм. Измельченные материалы гранулировали и прессовали при 120 МПа. Образцы спекали при температуре 1550, 1600 и 1650 К в течение 10, 25 и 50 ч с использованием электрической печи. Диэлектрическая проницаемость и Qf уменьшались при замене оксида Ni. Уменьшение диэлектрической проницаемости связано с уменьшением постоянной затухания 4-го режима вибрации кислородного слоя. Уменьшение значения Qf связано с увеличением константы демпфирования 5-го режима вибрации кислородного слоя. Был сделан вывод, что увеличение значения Qf может быть связано с заменой иона оксида Ni на ион оксида Ta в материале в системе оксидов Ba-Mg-Ta.

Для получения материалов с высокой объемной массой или плотностью, т.е. низкой открытой пористостью ДР необходимо спекать при высоких температурах. Время выдержки при максимальной температуре обжига тоже должно быть максимально большим. Однако условия спекания не оказывают сильного влияния на микроволновые диэлектрические свойства БМН из-за меньшего атомного номера Nb. Поведение при спекании и микроструктурные характеристики в твердых растворах $\text{Ba}[\text{Mg}_{1/3}(\text{Nb}_{x/4}\text{Ta}_{(4-x)/4})_{2/3}]\text{O}_3$ (БМН_xT_{4-x}, $x = 0, 1, 2, 3$ и 4) были исследованы в работе [108]. БМНТ синтезировали обычным методом твердофазной реакции из отдельных компонентов BaCO_3 , MgO (99,8%), Nb_2O_5 (99,9%) и Ta_2O_5 (99,8%). Взвешенные материалы смешивали путем измельчения шарами ZrO_2 в среде этанола 24 часа. Суспензию высушивали во вращающемся испарителе. После измельчения и просеивания через сито с размером ячейки 100 мкм исходные компоненты прокаливали при 1100 °С в течение 3 ч на воздухе. Образцы спекали при температуре 1600-1650 °С в течение 6-9 ч на воздухе. Для $\text{Ba}[\text{Mg}_{1/3}(\text{Nb}_{x/4}\text{Ta}_{(4-x)/4})_{2/3}]\text{O}_3$ из серии (БМН_x T_{4-x}) образовались превосходные твердые растворы при любом содержании замещения Nb ($x = 0, 1, 2, 3$ и 4) благодаря сходным ионным радиусам из Ta и Nb. Меньшие размеры зерен

БМНТ образуются при замещении Nb из-за гетерогенного зарождения. Серия $\text{BMn}_x\text{Ta}_{4-x}$ при $x=1$, были получены хорошие свойства $\varepsilon_r = 25,534$, $Q:f = 140\ 666$ ГГц и $\tau_f = 4,8$ ppm/°C, что связано с улучшением во время спекания путем соответствующей замены атома Nb в матрице БМТ, сохранением упорядоченности 1:2 в серии БМНТ и стабилизацией границ доменов, вызванных упорядочением, за счет сегрегации катионов Nb.

В работе [109] было исследовано влияние добавления частиц Zr на микроволновые диэлектрические свойства материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta $\text{Ba}(\text{Ma}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Материал из чистого перовскита $\text{Ba}(\text{Ma}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ был синтезирован смешанным способом. Для одностадийного процесса частицы $\text{ZrO}_2 + \text{BaCO}_3$ (0,5 мол.%) добавляли в смесь $\text{BaCO}_3 + \text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (99,5 мол.%) с последующим прокаливанием. Для двухстадийного процесса сначала проводили взаимодействие $\text{ZrO}_2 + \text{BaCO}_3$ при 1100 °C в течение 4 ч с образованием перовскитной фазы BaZrO_3 , которую затем добавляли в смесь $\text{BaCO}_3 + \text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ и затем прокаливали. Чистую фазу перовскита получали путем прокаливания смеси при температуре 1200 °C в течение 4 часов. Затем порошки гранулировали и спекали при температуре 1450-1600 °C в течение 4 часов. Было показано, что поведение при спекании и микроволновые диэлектрические свойства материалов БМТ варьируются в зависимости от способов введения Zr-частиц. Одностадийный процесс, при котором прокаливается смесь 0,5 мол.% ($\text{ZrO}_2 + \text{BaCO}_3$) и ($\text{BaCO}_3 + \text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5$), приводит к заметному ухудшению добротности, тогда как двухстадийный процесс, при котором прокаливается 0,5 мол.% BaZrO_3 со смесью ($\text{BaCO}_3 + \text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5$), приводит к заметному увеличению добротности ДР из полученных материалов. Основным фактором, приводящим к вредному эффекту из-за добавления частиц Zr в одностадийном процессе, являлась индукция образования примесной фазы, которая обусловлена медленной скоростью реакции между ZrO_2 и BaCO_3 вследствие образования промежуточного перовскита.

В работе [110] диэлектрические и физические свойства комплексной системы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, в которой магний был заменен никелем в количестве 0,03-0,67 мол.%, были исследованы в диапазоне температур 20-110°C и диапазоне частот 10,5-14,5 ГГц. Исходными компонентами были BaCO_3 , MgO , Ta_2O_5 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,9%), далее их взвешивали и измельчали вместе в течение 24 ч с использованием этанола и шаров из диоксида циркония. Смесь высушивали и прокаливали при температуре 1200°C в течение 10 ч на воздухе. Прокаленные материалы измельчали и просеивали через сито. В просеянный порошок вводили временное технологическое связующее. Из полученной шихты методом одноосного прессования при удельном давлении 150 МПа формовали образцы в виде дисков и затем спекали при 1650°C в течение 2 ч на воздухе. Спеченные образцы подвергали отжигу при температуре 1500°C в течение 20 ч на воздухе. По мере увеличения содержания никеля диэлектрическая проницаемость, степень упорядоченности и добротность без нагрузки уменьшались из-за уменьшения плотности, уменьшения размера зерен и уменьшения параметров упорядочения. Игольчатые зерна фазы, богатой магнием и танталом, наблюдались как в спеченных, так и в отожженных образцах. Было обнаружено, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости и температурный коэффициент резонансной частоты образцов, отожженных при 1500°C в течение 20 ч, больше, чем у образцов, спеченных при 1650°C в течение 2 ч. Эти результаты обусловлены увеличением плотности, увеличением размера зерен и искажением решетки.

В работе [111] изучено влияние Sn на свойства материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta. Материал состава $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{BaSnO}_3$ готовили методом двухступенчатого обжига. Исследованы упорядоченная структура и диэлектрические свойства БСМТ с 0, 5, 10, 15 мол.% Sn. Стехиометрические количества BaCO_3 и SnO_2 высушивали в печи, охлаждали в эксикаторе, взвешивали и измельчали шарами из диоксида циркония в емкости из полиэтилена. После прокаливания при 1100°C в течение 3 ч был синтезирован BaSnO_3 . Стехиометрические количества BaCO_3 , Ta_2O_5 , MgO и готового

BaSnO_3 смешивали таким же образом и прокаливали при более высокой температуре 1300°C в течение 3 часов. Приготовленные твердые растворы $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{BaSnO}_3$ с x молярной долей BaSnO_3 или Sn. Прокаленный материал БСМТ смешивали с поливиниловым спиртом, этиленгликолем и деионизированной водой и снова измельчали в течение 24 часов в полиэтиленовой емкости с использованием циркониевых шаров. Образцы формовали полусухим прессованием и спекали при температуре 1600°C в течение различного времени. Как было показано, добавление BaSnO_3 снижает катионную упорядоченность основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ и спекаемость материала. Замена Sn уменьшает тенденцию к упорядочению основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.

1.9 Выводы к главе 1 и постановка задачи исследования

Анализ данных приведенных в научно-технической литературе показывает, что различные методы синтеза и режимов температурной обработки оказывают значительное влияние на микроструктуру и диэлектрические свойства ДР из материала в системе оксидов Ва-Мг-Та. В результате подробного анализа было выявлено, что в основном, для получения основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ используются методы: твердофазной реакции (одностадийной, двухстадийной и в расплавленном состоянии) и методы растворения (совместное осаждение, цитратный гель и золь-гель).

Благодаря обзору научно-технической и патентной литературе, известно, что диэлектрические свойства ДР со сложной перовскитовой структурой характеризуются сильной зависимостью от ряда факторов, таких наличие основной фазы без промежуточных, плотности близкой к теоретической, чистота исходных материалов, микроструктурные дефекты и размером зерна. На основе литературного обзора для исследований был выбран твердофазный способ получения основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ как наиболее экономичный и реализуемый в условиях производства. В настоящее время в отечественной производственной практике отсутствуют сведения о

подобных исследованиях, а результаты исследований зарубежных коллег не всегда применимы в реальном производстве.

В России диэлектрические резонаторы из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta не выпускаются, что является проблемой для отечественных разработчиков твердотельных СВЧ генераторов и фильтров. Ввиду имеющихся ограничений на поставку иностранной элементной компонентой базы практический интерес представляет создание отечественных ДР с высокой добротностью из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta. Высокие значения добротности ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta обеспечиваются за счет получения основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, плотности близкой к теоретической плотности и размером зерна от 3 до 6 мкм. Причина низких значений добротности ДР заключается в образовании промежуточных фаз, которые препятствуют формированию высокой плотности. Актуальным является исследования научных и технологических основ стабильного процесса получения ДР с высокой добротностью из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и возможностью изготовления ДР на частоты до 40 ГГц

Цель работы – исследовать условия создания отечественных диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с высоким процентом выхода годных, с возможностью обеспечения резонансной частоты до 40 ГГц для улучшения характеристик твердотельных генераторов и фильтров СВЧ диапазона.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд научно-технических задач на основании экспериментальных исследований, а именно:

1. Выполнить аналитический обзор результатов предшествующих научных исследований в области диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

2. Исследовать влияние модификаторов на образование основной и промежуточных фаз материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta для достижения добротности не менее 20000.

3. Исследовать технологический процесс изготовления диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 с высоким процентом выхода годных.

4. Исследовать технологический процесс изготовления миниатюрных ДР для обеспечения возможности регулирования частоты до 40 ГГц диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

5. Применить диэлектрические резонаторы с высокой добротностью в твердотельных генераторе и фильтре СВЧ диапазона и определить улучшение их характеристики.

6. Разработать метод измерения температурного коэффициента частоты (ТКЧ) диэлектрических резонаторов с высокой производительностью.

ГЛАВА 2. Методика экспериментальных исследований

Глава посвящена изучению методов исследования исходных компонентов, материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и ДР на его основе. Объектами исследований являются исходные компоненты, материал в системе оксидов Ва-Mg-Ta и диэлектрические резонаторы на его основе. Кроме этого приведены методы измерений свойств и параметров объектов исследования, а также применяемые технологические процессы.

В диссертационной работе применялась керамическая технология изготовления, которая включает следующие технологические операции:

- определение соотношения исходных компонентов и их степени чистоты;
- помол и смешивание исходных компонентов;
- первичная термическая обработка (синтез);
- формование заготовок диэлектрических резонаторов;
- термическая обработка (обжиг) заготовок ДР;
- проведение измерений свойств, полученных ДР.

2.1 Исходные компоненты

Для исследования и создания материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta использовались следующие исходные компоненты:

- барий углекислый BaCO_3 ;
- оксид магния MgO ;
- карбонат магния MgCO_3 ;
- оксид тантала Ta_2O_5 ;
- оксид никеля NiO ;
- оксид марганца MnO_2 ;
- оксид кобальта CoO ;
- оксид никеля (III) Ni_2O_3 ;
- оксид цинка ZnO ;

Выбор исходных компонентов был обусловлен проведенными исследованиями следующими методами:

1) Исследование материалов методом ИК-спектроскопии проводилось на инфракрасном спектрометре с Фурье-преобразованием WQF-530A (Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co. Ltd., Китай) в диапазоне волновых чисел $350-7800 \text{ см}^{-1}$ с использованием приставки НПВО на алмазной призме;

2) Исследование микроструктуры материалов и элементного состава проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JCM-6000PLUS с приставкой EDS;

3) Исследование топографии и морфологии образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA;

4) Исследование рентгенофазового анализа (РФА), для определения фазового состава материала проводилась с использованием рентгеновского дифрактометра PowDIX600 (LINEV ADANI, Беларусь, излучение $\text{CuK}\alpha 1$, шаг съемки $0,02^\circ$, напряжение/ток на трубке – 30кВ/10мА) с применением программных комплексов Crystallographica Search-match, Xrdserverfp, база данных ICDD PDF2;

5) Исследование гранулометрического состава исходных компонентов проводилось на лазерном анализаторе частиц FRITSCH ANALYZETTE 22 NANOTEC PLUS. В качестве дисперсионной среды использовалась деионизованная вода;

6) Исследование формы и размера отдельных частиц образцов проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W при ускоряющем напряжении 80 кВ.

При этом следовало учитывать, что спекание шихты из исходных компонентов высокой степени чистоты затруднено. Для получения керамики, с кажущейся плотностью близкой к теоретической, необходимо проводить спекание при температуре выше 1650°C . Такие высокие температуры

приводят к резкому сокращению межремонтного периода печи. Поэтому в работе [107] для снижения температуры спекания вводят различные модификаторы. При выборе вида и количества модификатора необходимо учитывать, что наряду с «полезными» примесями имеются и примеси, которые оказывают негативное влияние на электрические параметры ДР. Выявление этих двух видов примесей – одна из проблем технологического процесса создания материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

2.2 Расчет исходных компонентов для материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

Соотношение исходных компонентов, рассчитывалось из заданного эквимолекулярного соотношения $\text{BaCO}_3\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$. Технологическую операцию подбора и взвешивания исходных компонентов называют составлением шихты. Необходимо было рассчитать в каких количествах отвесить исходные компоненты $\text{BaCO}_3\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ для получения основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. В качестве примера приведен расчет молекулярной массы карбоната бария BaCO_3 : атомная масса бария Ва равна 137,34, атомная масса углерода С - 12,01 и молекулярная масса кислорода О – 16. Таким образом, молекулярная масса BaCO_3 равна $137,34+12,01+16*3=197,35$. Молекулярная масса MgO равна 40,31, Ta_2O_5 – 441,9. Далее, поскольку при получении твердого раствора $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ молекулярное соотношение $\text{BaCO}_3\text{:MgO:Ta}_2\text{O}_5$ равно 1:0,33:0,67 массовые соотношения были рассчитаны как указано в таблице 2.1 [19].

Таблица 2.1

Исходный компонент	Молекулярное соотношение, x	Молекулярная масса, М	xM	$\omega = \frac{xM}{\sum xM}$, масс. %
BaCO_3	1	197,35	197,35	38,946
MgO	0,33	40,31	13,30	2,625
Ta_2O_5	0,67	441,9	296,07	58,429
$\sum xM = 506,72$				100

При расчете массовых процентов ω их сумма должна быть как можно ближе к 100. В противном случае необходимо провести перерасчет для исправления ошибки. Модификаторы использовались сверх 100% шихты.

2.3 Помол и смешивание исходных компонентов.

Для помола и смешивания исходных компонентов материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, использовались малогабаритные шаровые мельницы. Обоснование использования шаровых мельниц приведено в 4 главе. Стенд с шаровыми мельницами имеет устройство для плавной регулировки частоты вращения. В барабан загружают исходные компоненты, деионизованную воду, шары в соотношении 1:2:1,5 и при вращении барабана происходит смешивание и измельчение в течение 16-18 часов. Число оборотов барабана составляет 90-100 об/мин при диаметре барабана 12 см. Эффективность процесса зависит от числа оборотов барабана, размера и массы шаров, количества загруженных исходных компонентов. Оптимальную частоту вращения N при мокром смешивании рассчитывают по формуле [24]:

$$N = \frac{32}{\sqrt{D}}$$

где D – внешний диаметр цилиндра, м.

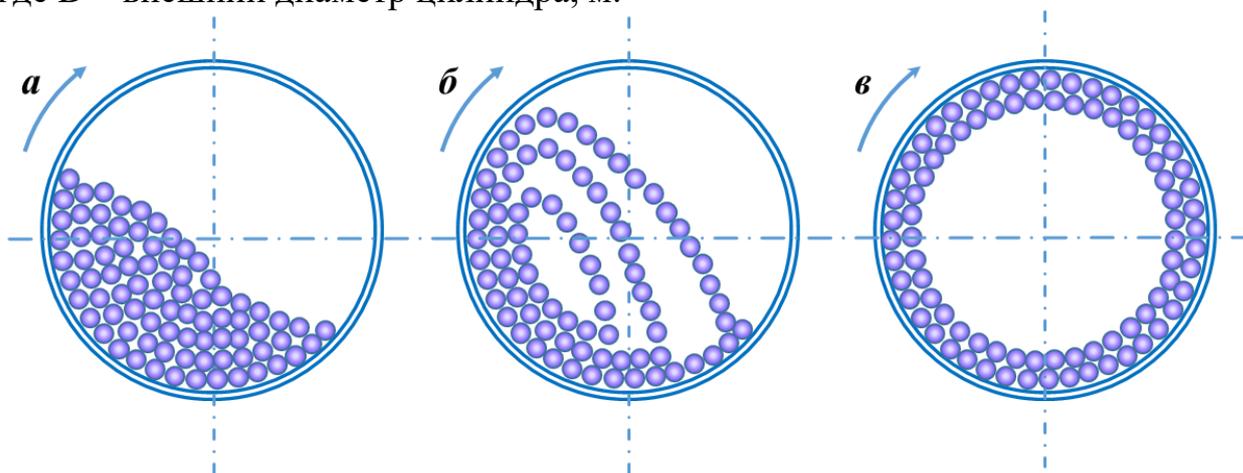


Рис. 2.1 Зависимость движения шаров от частоты вращения шаровой мельницы: а) частота недостаточная; б) оптимальная; в) завышенная.

Отклонение частоты вращения шаровой мельницы от оптимальной недопустимо. Если частота вращения недостаточная (рис. 2.1, а), то шары будут скапливаться внизу. Если частота вращения завышена (рис. 2.1, в), то шары будут вращаться вместе с барабаном. При оптимальной частоте вращения (рис. 2.1, б) шары будут подниматься до наивысшей точки, а затем падать вниз, при этом эффективность процесса помола наибольшая.

Во время вращения барабана шары ударяются о его внутренние стенки, сталкиваются между собой, при этом происходит истирание внешней поверхности шаров, что приводит к загрязнению шихты. Поэтому для уменьшения загрязнения основного материала применяют шары повышенной износостойкости. В шаровой мельнице измельчение происходит за счет истирания и свободного удара.

2.4 Первичная термическая обработка (синтез)

По итогам 1 главы был выбран твердофазный синтез материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta как основной. Твердофазный синтез представляет собой процесс взаимной диффузии атомов контактирующих между собой исходных компонентов до тех пор, пока не образуется определенная кристаллическая структура материала [111]. Поскольку каждый компонент исходной шихты механической смеси является отдельной фазой с только ей присущей кристаллической решеткой, то исходная шихта в целом представляет собой многофазную систему, которая в процессе синтеза постепенно переходит в однофазную систему с новой, заданной кристаллической решеткой. Синтезированный материал, обладает комплексом заданных свойств и параметров, после обжига. Для материалов ДР это главным образом диэлектрические свойства - ϵ , $\text{tg}\delta$, ТКЧ в СВЧ диапазоне.

Перед твердофазным синтезом исходные компоненты смешиваются мокрым способом на шаровой мельнице и одновременно с этим обеспечивается помол. Используются шары из диоксида циркония диаметром от 10 до 20 мм. Следующей технологической операцией после смешивания и помола исходных компонентов в определенном соотношении, является прессование синтезированного материала для обеспечения более плотного контакта частиц и процесса диффузии между отдельными компонентами. Твердофазный синтез материала заключается в термической обработке в воздушной среде в интервале температур 1250-1450⁰С с выдержкой при

максимальной температуре от 30 мин до 4 часов. Выбор температуры и времени синтеза был сделан исходя из проведенного обзора научно-технической и патентной литературы и более подробно приведен в 3 главе.

Для твердофазной реакции необходима взаимная диффузия атомов (рис 2.2), контактирующих между собой; при этом время завершения твердофазного синтеза зависит от скорости диффузионных процессов.

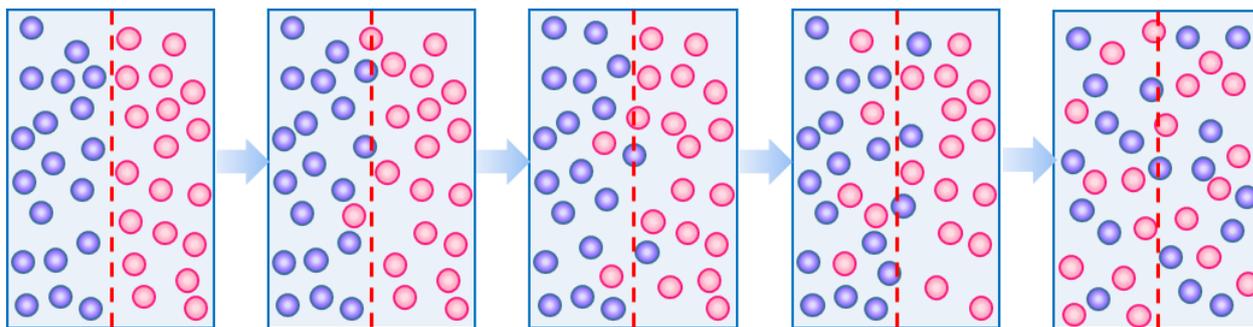


Рис. 2.2 Диффузия атомов.

В работе [112] представлены основные зависимости диффузионных процессов при твердофазной реакции

2.5 Формование заготовок диэлектрических резонаторов и их термическая обработка

В настоящей диссертационной работе заготовки ДР формировались в виде цилиндров. Для этого проводят подготовительную операцию - смешивание материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и связки поливинилового спирта, далее операция протирки через сито с капроновыми нитями для получения гранулированного пресспорошка. Таким образом придается текучесть (сыпучесть) пресспорошка. Метод прессования заключается в засыпке пресспорошка в металлическую форму, одноосного сжатия при удельном давлении 30-40 МПа с выдержкой 5-10 сек для придания желаемой формы под действием давления. Связка обеспечивает пластичность, поддержание заданной формы после формования и должна обладать следующими свойствами: 1) придавать механическую прочность сформованной заготовке; 2) разлагаться и улетучиваться во время обжига при относительно низких температурах; 3) не содержать неорганических веществ,

остающихся после обжига в материале; 4) равномерно распределяться в материале и не прилипать к поверхности металлической формы. В диссертационной работе использовалась связка на основе поливинилового спирта (ПВС). Связка на основе ПВС обеспечивает фиксацию формы заготовки ДР после извлечения из прессоснастки, а также что бы заготовка ДР не разрушалась при транспортировке заготовок или передвижении их по производству.

Следующей технологической операцией, после формования материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в заготовки ДР, является обжиг. Обжиг заготовок ДР осуществляют в печах с окислительной (воздушной или кислородной) средой. В процессе проведения режима обжига происходит спекание, то есть достижение плотности близкой к теоретической плотности материала и рост зерна, а также усадка геометрических размеров ДР $\sim 18 \pm 3\%$ в зависимости от гранулометрического состава шихты и усилия прессования. В зависимости от качественного и количественного состава материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta обжиг проводился в диапазоне температур выдержки от $1500 \div 1650^\circ\text{C}$ и длительности выдержки, при максимальной температуре, от нескольких часов до ~ 80 и более часов. Для достижение длительной выдержки 80 часов необходимо проводить термическую обработку в несколько циклов для сохранения работоспособности высокотемпературной печи. В 4 главе приведены экспериментальные данные о сокращении длительности выдержки до 30 часов, что позволяет обеспечить проведение режима термической обработки за один цикл.

Теоретически процесс спекания разделяют на три стадии [112]:

1) исходно, заготовки ДР, поступающие на спекание, имеют большую пористость, при нагревании испаряется временное технологическое связующее;

2) с повышением температуры до температуры выдержки происходит увеличение площади контактов между частицами, сближение частиц и вследствие этого усадка отформованной заготовки. Поры, имеющие вид

сообщающихся каналов, постепенно уменьшаются и образуют изолированные области, которые могут размещаться как по границам зерен, так и внутри их.

3) при выдержке на максимальной температуре обжига происходит увеличение плотности и значительно увеличивается механическая прочность ДР. Появляются четкие границы зерен, геометрические размеры заготовок уменьшаются на $\sim 18 \pm 3\%$. При этом обеспечиваются необходимые свойства ДР. Существенное влияние на добротность ДР после спекания имеет плотность и размер зерен материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

2.6 Механическая обработка ДР

Высокие требования, предъявляемые к точности размеров и качеству поверхности диэлектрических резонаторов, приводят к возрастанию значимости механической обработки. При изменении размеров заготовки ДР изменяется резонансная частота согласно формуле

$$f = \frac{233}{\sqrt{\varepsilon} * V^{1/3}},$$

где f резонансная частота, ε диэлектрическая проницаемость и V объем ДР.

Процесс операции шлифовки ДР, в заданный размер, должен воспроизводить высокий уровень повторяемости размеров и соблюдения допусков согласно чертежу. Заготовки диэлектрических резонаторов обладают повышенной твердостью и хрупкостью, поэтому обработка металлическим инструментом или абразивными кругами приведет к высокому проценту технологических потерь. Качественная механическая обработка заготовок ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta возможна только с применением алмазного инструмента, например, как алмазный шлифовальный круг 1A1 300x20x76x5 AC6 D125/100 100 В 40 м/с ГОСТ Р 53923-2010 для шлифования по плоскости и алмазный шлифовальный круг 1A1 400x40x203x6 AC6 D125/100 100 В 40м/с ГОСТ Р 53923-2010 для шлифования по наружному диаметру. Маркировки указаны согласно ГОСТ.

При шлифовании по плоскости за один проход подача должна быть не более 0,2 мм. Скорость поперечной подачи 0,2-0,3 мм за проход. При бесцентровом шлифовании подача за один проход также не более 0,2 мм. Как правило 0,1 мм. Скорость вращения алмазного шлифующего круга (окружная скорость) рассчитана так, что она составляет 35-40 м/с. При нарушении указанных режимов возможны сколы на готовом резонаторе.

2.7 Методы измерения параметров диэлектрических резонаторов

2.7.1 Измерение параметров ДР в точке по частоте

Создание материалов и диэлектрических резонаторов из них обязательно сопровождается исследованием и измерением их электрофизических свойств. Для этого необходимо обеспечить наличие точных методов измерения параметров ДР. Основными требованиями, предъявляемыми к методикам для измерений электрофизических свойств керамических материалов, являются точность, возможность проведения измерений без разрушения образца, а также простота в эксплуатации и высокая производительность. Качество расчета устройств, работающих в СВЧ диапазоне, использующих ДР, зависят от точности измерения их характеристик. В настоящее время нет единой стандартизированной методики измерения параметров, которая может обеспечить необходимые условия, для широкой номенклатуры ДР. Также неизвестно какие методы измерения добротности используют зарубежные компании. В АО «НПП «Исток» им. Шокина» разработан комплекс керамических материалов и ДР из них для различных применений. Для всего комплекса керамических материалов существует ряд методик обеспечивающие измерения их характеристик. Методики измерений электрофизических свойств имеют некоторые особенности в подготовке образцов. Для измерений параметров ДР на заданной частоте используется измерительная ячейка рис.2.3. Для измерений параметров в широком частотном диапазоне материала, из которого впоследствии будет изготовлен ДР, используется метод измерения в волноводе рис.2.4. Ключевыми характеристиками методик являются пределы

измерений и значения погрешности измерений. Выбор метода измерений в основном определяются величиной диэлектрической проницаемости и необходимым частотным диапазоном для измерений.

Основные свойства материалов производства АО «НПП «Исток» им. Шокина» для изготовления диэлектрических резонаторов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Электрические свойства материалов для ДР

Параметр	Значение
<i>ЦТО</i>	
Диэлектрическая проницаемость, ε	42±2 на частоте 10 ГГц
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg}\delta$	<2,0·10 ⁻⁴ на частоте 10 ГГц
<i>БЦНТ</i>	
Диэлектрическая проницаемость, ε	30±2 на частоте 10 ГГц
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg}\delta$	<1,3·10 ⁻⁴ на частоте 10 ГГц
<i>БСТ</i>	
Диэлектрическая проницаемость, ε	80±2 на частоте 3 ГГц
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg}\delta$	<7,7·10 ⁻⁴ на частоте 3 ГГц

Суть метода расчета диэлектрической проницаемости материала заключается в измерении резонансной частоты и геометрических размеров диэлектрического резонатора. ДР помещают в измерительную ячейку, затем проводят измерение частоты. Диэлектрическая проницаемость определяется расчетным путем по формуле (2.1):

$$\varepsilon = \left(\frac{253}{f_0 \cdot (D^2 \cdot L)^{1/3}} \right)^2, \quad (2.1)$$

где, f_0 – резонансная частота, ГГц; L – высота, мм; D – диаметр, мм.

При воздействии на керамический материал электрического поля поглощается некоторое количество электрической энергии. Эту энергию, затраченную на работу перемещения структурных элементов кристаллической решетки, называют диэлектрическими потерями [17]. Диэлектрические потери в керамическом материале, как и в других диэлектриках, сопровождается нагревом материала. Величина этих потерь может быть значительна и нагрев достигает такой степени, при которой

электрический контур, включающий керамический диэлектрик полностью расстраивается. Величину диэлектрических потерь принято оценивать по углу диэлектрических потерь (δ) или тангенсу этого угла ($\text{tg}\delta$). Углом диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ называют угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз θ между током и напряжением емкостной цепи.

Для расчета тангенса угла диэлектрических потерь ДР необходимо провести измерения добротности. Для этого диэлектрический резонатор помещают в измерительную ячейку, проводят измерение резонансной частоты, затем измерения частоты при отстройке на -3 дБ и 3 дБ. Добротность вычисляют по формуле (2.2):

$$Q = \frac{f_0}{f_1 - f_2}, \quad (2.2)$$

где, f_0 – резонансная частота, ГГц; f_1 – резонансная частота при отстройке на -3 дБ, ГГц; f_2 – резонансная частота при отстройке на 3 дБ, ГГц.

Тангенса угла диэлектрических потерь рассчитывают по формуле (2.3):

$$\text{tg}\delta = \frac{1}{Q}, \quad (2.3)$$

Необходимо учитывать то, что величина добротности зависит от соотношения размеров ДР и измерительной ячейки, а также от коэффициента связи ДР с СВЧ линией. Оптимально если ДР находятся на расстоянии в $1/3$ от стенок измерительной камеры и находится на некотором расстоянии от окон вывода СВЧ сигнала.

На рис. 2.3 (а) представлен общий вид измерительной ячейки, а на рис. 2.3 (б) внешний вид образца ДР. Характеристики метода представлены в таблице 2.3. Представленный способ позволяет проводить измерения диэлектрических резонаторов в конкретной частоте.

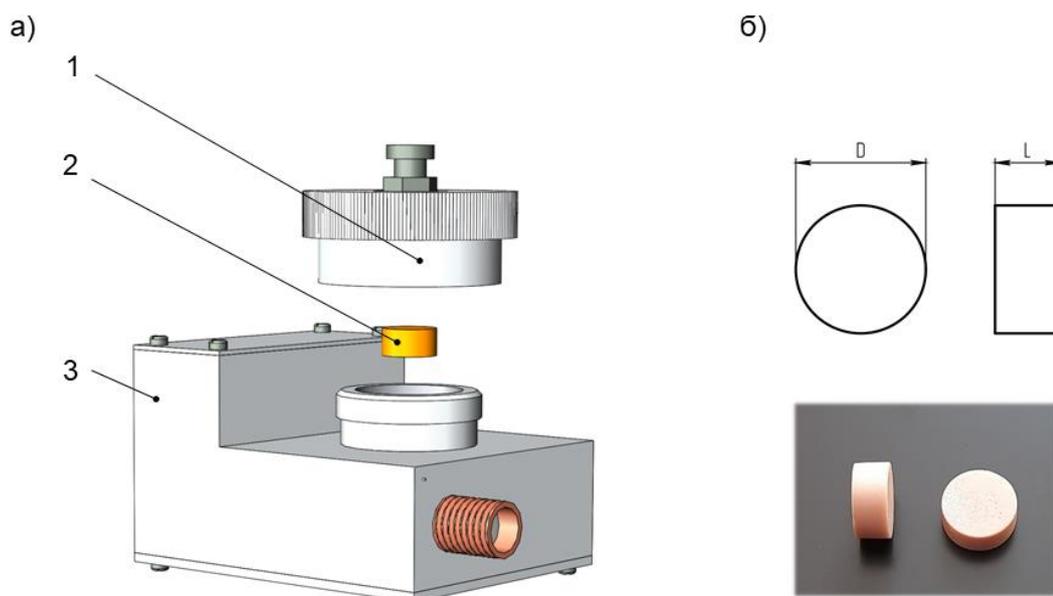


Рис. 2.3 Общий вид измерительной ячейки (а) и измеряемого образца (б): 1 – крышка измерительной ячейки; 2 – образец; 3 – корпус измерительной ячейки.

Таблица 2.3

Характеристики метода

Параметр	Значение
Рабочая частота, ГГц	2,5 – 20
Пределы измерений, ε (с погрешностью $\pm 10\%$)	20 – 85
Пределы измерений, $\text{tg}\delta$ (с погрешностью $\pm 10\%$)	$(1,2 - 7,7) \cdot 10^{-4}$
Пределы измерений, ТКЧ (с погрешностью $\pm 12\%$) $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	-10 до 10

Кроме измерений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь методика позволяет измерять ТКЧ ДР по формуле (2.4):

$$\text{ТКЧ} = (F_2 - F_1) / F_1 \times (T_2 - T_1), \quad (2.4)$$

где резонансная частота F_1 при комнатной температуре – T_1 и F_2 при температуре статирования – T_2 .

Используя представленные методы измерений проводится полный комплекс исследований параметров ДР.

2.7.2 Измерение параметров в диапазоне частот (методика измерения в прямоугольном волноводе)

Измерения параметров в прямоугольном волноводе имеет преимущество, которое заключается в возможности производить измерения в широком диапазоне частот. Дополнительным преимуществом является

возможность проведения измерений магнитных материалов, поглощающих СВЧ паразитные колебания. Однако, такая методика имеет и недостаток, при заполнении волновода исследуемым материалом практически всегда присутствует воздушный зазор между исследуемым образцом и широкой стенкой волновода, что приводит к резкому скачку напряженности электрического поля при переходе из материала образца в воздух, что сильно влияет на точность определения электромагнитных параметров [114]. Особенно это проявляется при измерении материалов с большим значением действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости [116]. Общий вид стенда представлен на рис. 2.4 (а).

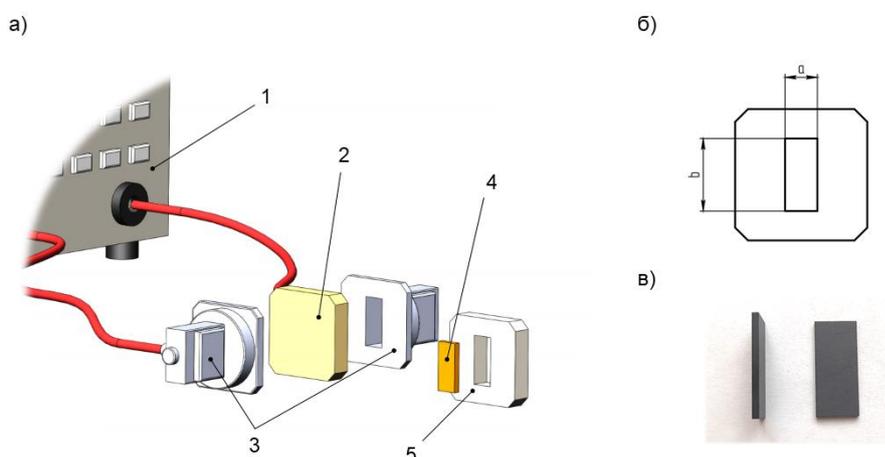


Рис. 2.4. Общий вид стенда (а), измерительной ячейки (б) и измеряемого образца (в): 1 – векторный анализатор цепей KeySight Technology, E5071C; 2 – пластина КЗ; 3 – волноводы; 4 – образец; 5 – измерительная ячейка.

Перед проведением измерения проводится калибровка. Калибровка осуществляется в три этапа [115-116]:

1 – *Сквозное соединение*. Волноводы 3 соединяются между собой напрямую, после проводятся измерения при помощи векторного анализатора цепей 1. Результат сохраняется.

2 - *Короткое замыкание*. Между волноводами 3 помещается пластина КЗ 2. Пластина КЗ имеет одну полированную сторону, которая последовательно помещается к каждому волноводу 3. Аналогично пункту 1 проводятся измерения с сохранением результатов.

3 – Калибровка без образца. Между волноводами помещается измерительная ячейка 5 без образца 4. Проводятся измерения аналогичные пунктам 2 и 3. Результат сохраняется. Стенд готов к измерениям.

Название способа измерения «Методика измерения в прямоугольном волноводе» подсказывает геометрическую форму образца и измерительной ячейки рис. 2.4 (б, в). В зависимости от требуемого для проведения измерений диапазона частот изменяются размеры исследуемого образца таблице 2.4.

Таблица 2.4

Размеры образцов в зависимости от диапазона частот

Параметр	Значение		
Диапазон рабочих частот, ГГц	8 ... 12	12 ... 18	18 ... 26
Габариты образца (а x b), мм (допуск ±0,05 мм)	22,8 x 10,1	15,8 x 7,9	10,6 x 4,2

Характеристики метода измерения в прямоугольном волноводе вызывают споры у специалистов в этой области. Они связаны с вопросом значений погрешности методики измерения. Известно [118], что при увеличении значений диэлектрической проницаемости возрастает и погрешность измерений.

Таблица 2.4

Характеристики метода

Параметр	Значение
Рабочая частота, ГГц	8 – 26
Пределы измерений, ε (с погрешностью ±10%)	1 – 100
Пределы измерений, $\text{tg}\delta$ (с погрешностью ±15%)	$(0,1 - 0,7) \cdot 10^{-4}$

Данный метод измерения в производстве ДР используется в качестве оценки технологии их изготовления.

2.8 Выводы ко 2 главе

Представлены основные методы исследования исходных компонентов, материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и ДР на его основе используемые в

данной диссертационной работе. Подробно изложены технологические процессы создания ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, а также методы измерений их свойств ДР. На основании представленной исследовательской, измерительной и технологической баз проведены исследования создания условий изготовления диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

ГЛАВА 3. Исследование и выбор исходных компонентов для синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

Глава посвящена исследованию и выбору исходных компонентов для синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, а также исследованию режимов синтеза.

3.1 Исследование исходных компонентов

Для получения основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ выбраны исходные компоненты Ta_2O_5 , MgO , MgCO_3 , BaCO_3 разной степени чистоты, а в качестве модификатора выбран Ni_2O_3 . Выбор легирующей добавки будет обоснован в главе 4. В таблице 3.1 представлен список и маркировка всех исследуемых исходных компонентов для синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

Таблица 3.1

Характеристики исходных компонентов для синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

Маркировка	Материал	Классификация по чистоте от поставщика	Производитель/поставщик
007	Ta_2O_5	Ч	ОАО «Соликамский магниевый завод»
008	MgCO_3	ОСЧ	Спектр-Хим
009	MgO	Ч	РеаХим
010	MgO	Ч	АО «ЛенРеактив»
011	BaCO_3	ОСЧ	-
012	BaCO_3	ОСЧ	НеваРеактив
013	BaCO_3	ОСЧ	Универхимик (РеаХим)
014	BaCO_3	ОСЧ	Универхимик (РеаХим)
015	BaCO_3	Ч, ЧДА	СпектрХим (Химмед)
016	BaCO_3	Ч	Спектр-Хим
017	BaCO_3	Ч	Спектр-Хим
018	BaCO_3	ЧДА	-
019	Ni_2O_3	ОСЧ	-
020	Ni_2O_3	Ч	-

Характеристики исходных материалов были определены при помощи гранулометрического анализа, рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

3.1.1 Гранулометрический состав

Исследование гранулометрического состава исходных компонентов проводили по методике из главы 2, на лазерном анализаторе частиц FRITSCH

ANALYZETTE 22 NANOTEC PLUS. Результаты исследования представлены на рисунках 3.1-3.14 и в таблице 3.2.

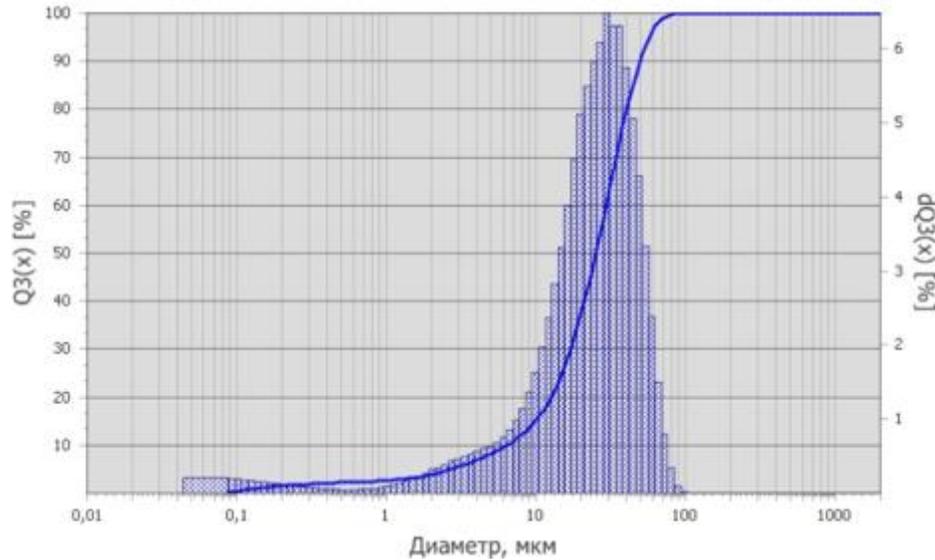
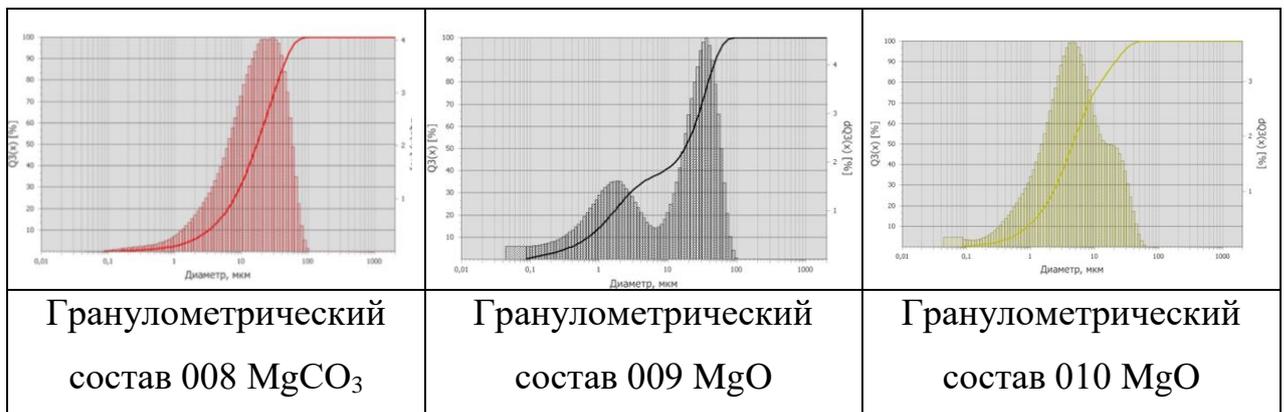


Рисунок 3.1 – Гранулометрический состав 007 Ta_2O_5

В результате исследования установлено, что исходный компонент 007 Ta_2O_5 имеет узкое логарифмическое нормальное распределение частиц по размеру, с средним размером частиц 37-49 мкм.

Таблица 3.2

Гранулометрический анализ исходного компонента оксида Mg



По данным гранулометрического анализа, таблица 3.2, оксиды магния 009 MgO и 010 MgO имеют бимодальное распределение частиц по размеру, а карбонат магния 008 $MgCO_3$ – унимодальное. Наибольший размер крупной фракции имеет исходного компонента оксида магния 009 MgO – 49,05 мкм, в отличие от 008 $MgCO_3$ с размером частиц – 47,21 мкм и 010 MgO , который имеет наименьший размер крупной фракции – 20,77 мкм.

Таблица 3.3

Гранулометрический анализ исходного компонента оксида Ва

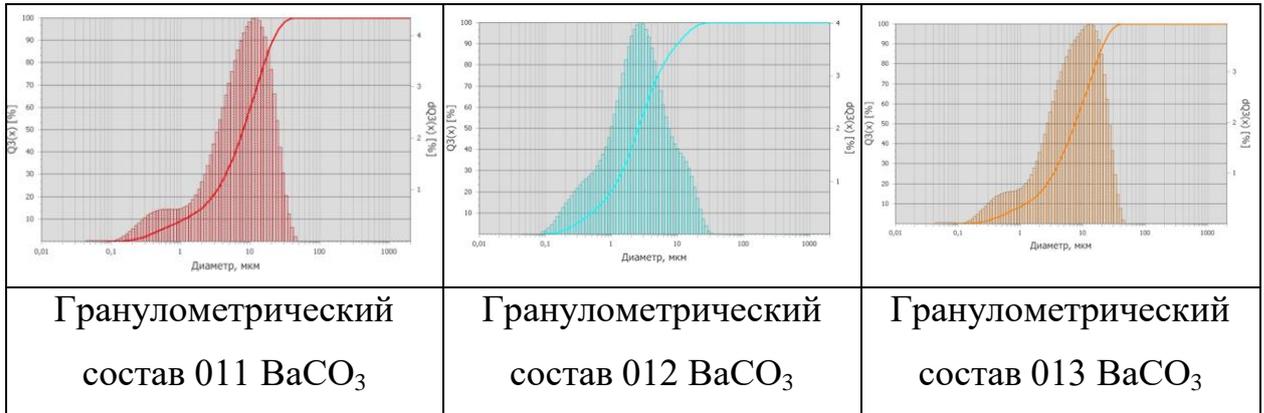


Таблица 3.4

Гранулометрический анализ исходного компонента оксида Ва

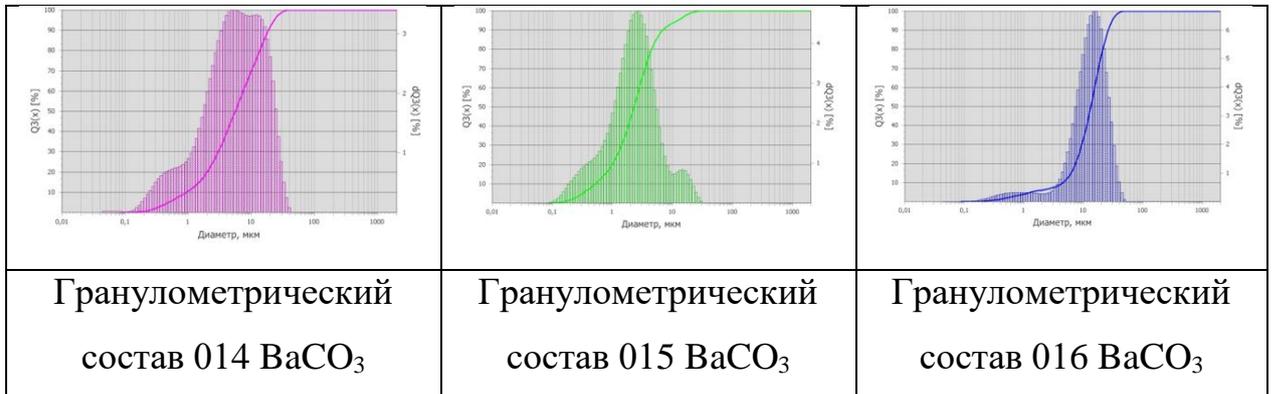
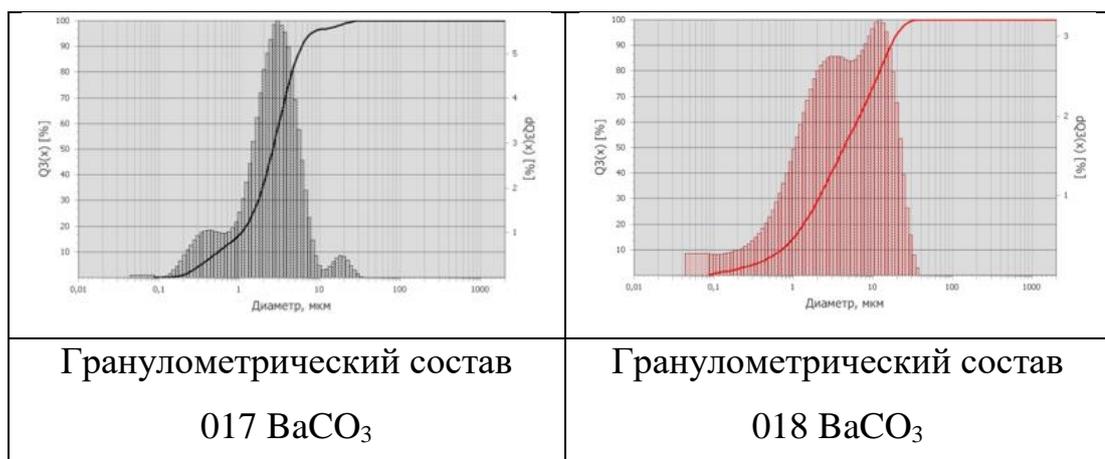


Таблица 3.5

Гранулометрический анализ исходного компонента оксида Ва

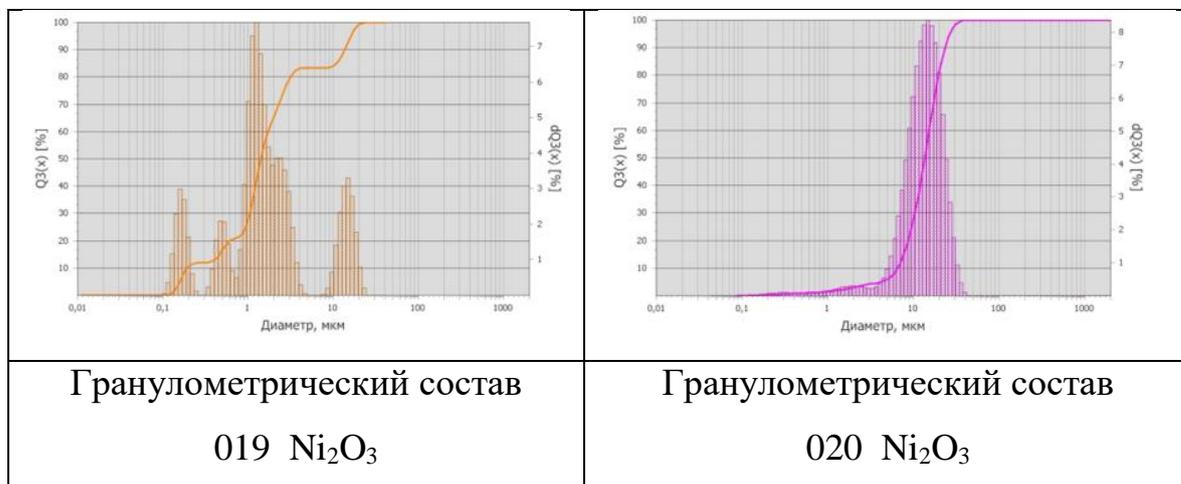


Согласно табл.3.3-3.4 исходные компоненты 011, 013 и 014 ВаСО₃ классификации «ОСЧ» имели бимодальное распределение частиц по размеру. Только 012 ВаСО₃ имеет широкое унимодальное с максимальным размером частиц крупной фракции – 9,98 мкм. Согласно табл.3.4-3.5 из классификации

«Ч» предпочтительно использовать 016 BaCO₃ с узким унимодальным распределением частиц по размеру и размером крупной фракции – 26,02 мкм.

Таблица 3.6

Гранулометрический анализ исходного компонента оксида Ni (III)



Согласно табл. 3.6, для синтеза материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta, предпочтителен исходный компонент оксида никеля 020 Ni₂O₃, поскольку имеет узкое логарифмическое нормальное распределение частиц по размеру, в отличие от 019 Ni₂O₃ с полимодальным распределением. Гранулометрический состав 019 Ni₂O₃ имеет четыре ярко выраженных пика, что может негативно сказаться при синтезе материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta, так как не распределиться равномерно в шихте.

Таблица 3.7

Результаты определения гранулометрического состава исходных компонентов

Исходный материал	Процентиль		
	d10, мкм	d50, мкм	d90, мкм
007 Ta ₂ O ₅	6,33	24,97	49,37
008 MgCO ₃	3,25	17,01	47,21
009 MgO	0,69	17,37	49,05
010 MgO	0,91	4,52	20,77
011 BaCO ₃	1,14	7,88	21,01
012 BaCO ₃	0,5	2,55	9,98
013 BaCO ₃	1,21	7,42	21,51
014 BaCO ₃	0,94	5,54	18,63
015 BaCO ₃	0,52	2,27	6,88
016 BaCO ₃	4,54	13,31	26,02
017 BaCO ₃	0,54	2,61	5,92
018 BaCO ₃	0,71	4,3	16,79
019 Ni ₂ O ₃	0,19	1,4	13,72

020 Ni ₂ O ₃	6,5	13,52	23,19
------------------------------------	-----	-------	-------

3.1.2 Рентгенофазовый анализ

Исследования РФА проводились на основании методики представленной во 2 главе. Результаты определения фазового состава исходных компонентов представлены на рисунках 3.2-3.5 и в таблице 3.3.

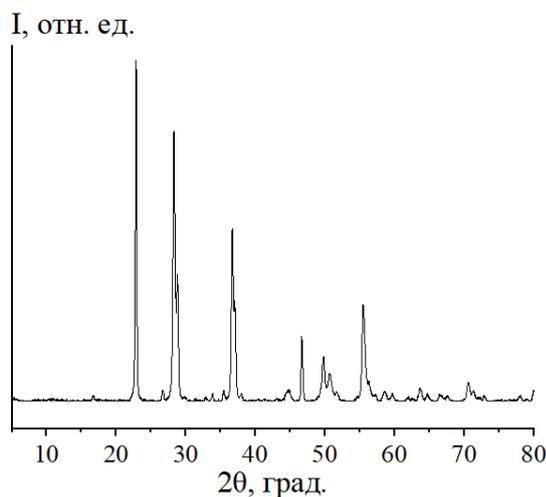


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма исходного компонента 007 Ta₂O₅

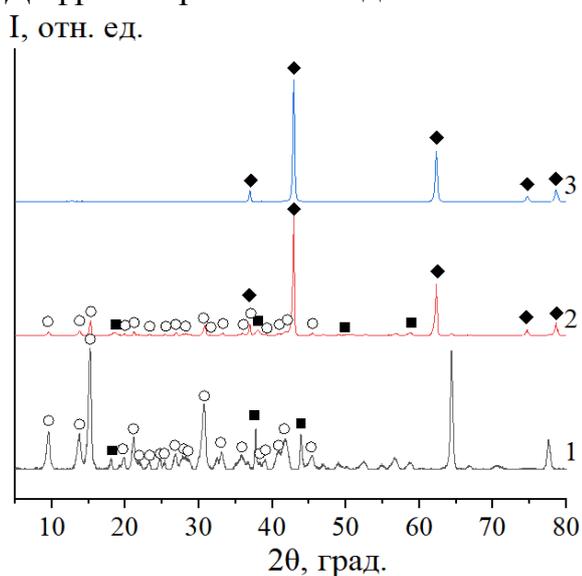


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы MgCO₃ 008 (1), MgO 009 (2), MgO 010 (3) (На рисунке отмечены дифракционные отражения, характерные для Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O (●), Mg(OH)₂ (■), MgO (◆))

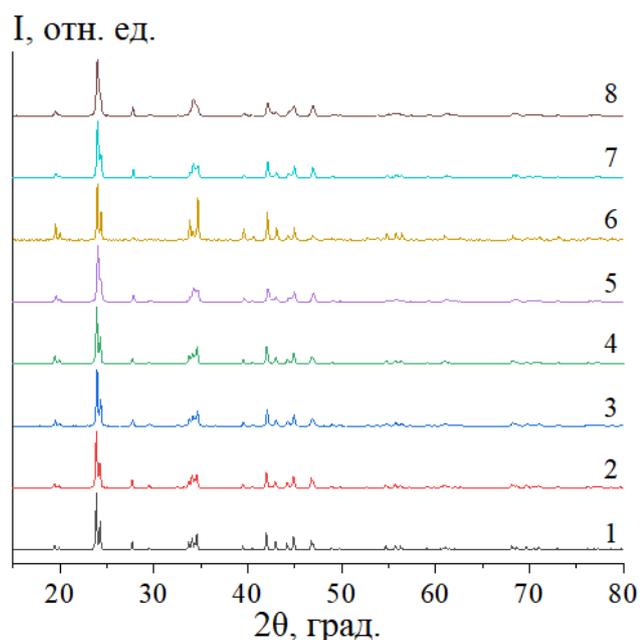


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы BaCO_3 011 (1), 012 (2), 013 (3), 014 (4), 015 (5), 016 (6), 017 (7), 018 (8)

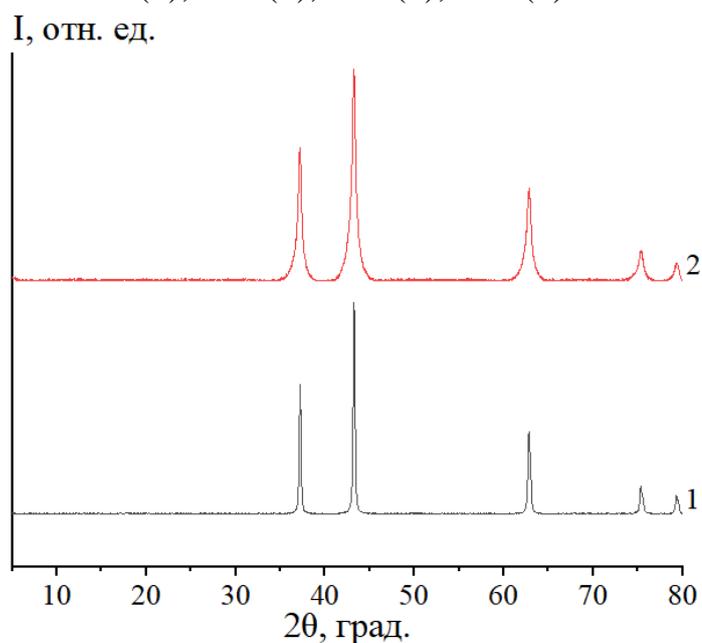


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы Ni_2O_3 019 (1), 020 (2)

Согласно рис.3.2 в 007 Ta_2O_5 отсутствуют другие фазы. Согласно рис.3.3 установлено, что все образцы не содержат примесных фаз, кроме 008 MgCO_3 и 009 MgO (таблица 3.8). Исходный компонент 008 MgCO_3 содержит не идентифицированную примесную фазу, а 009 MgO имеет в своем составе 10,64%, $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 3,77% $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Согласно рис.3.4 в образцах BaCO_3 отсутствуют примеси. Согласно рис.3.5 в образцах Ni_2O_3 отсутствуют примеси.

Результаты определения фазового анализа исходных компонентов

Исходный материал	Результаты РФА	Номер карточки
007 Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ 100 %	000-19-1298
008 MgCO ₃	MgCO ₃ 76 %	000-25-0513
009 MgO	MgO 85,59 %, MgCO ₃ 4H ₂ O 10,64%, Mg(OH) ₂ 3,77%	000-78-0430 000-70-0361 000-83-0114
010 MgO	MgO 100 %	000-87-0652
011 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
012 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
013 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
014 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
015 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
016 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
017 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
018 BaCO ₃	BaCO ₃ 100 %	000-05-0378
019 Ni ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃ 100 %	000-89-7131
020 Ni ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃ 100 %	000-89-7131

3.1.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Для уточнения фазового состава использовалась энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Методика представлена во 2 главе. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии представлены на рисунке 3.6 и в таблицах 3.9-3.

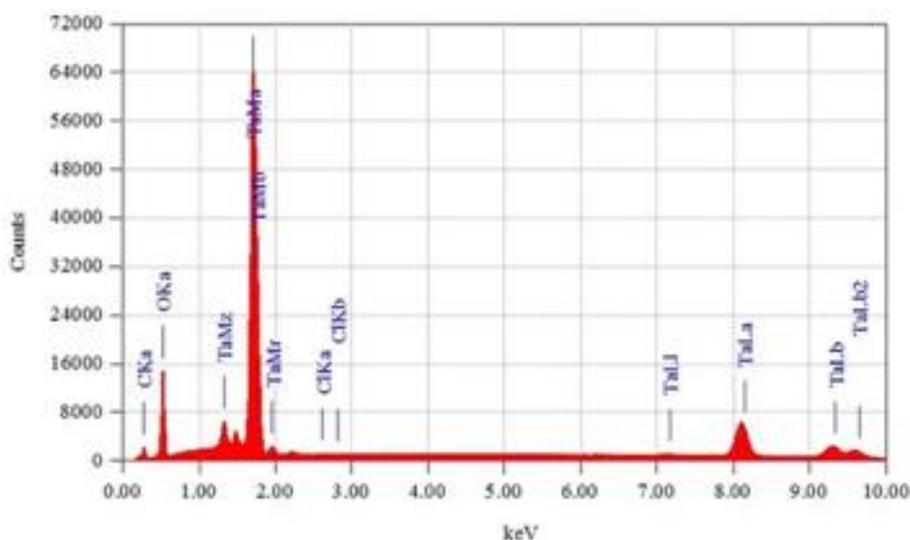


Рисунок 3.6 – Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии 007 Ta₂O₅

Таблица 3.9

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия Mg

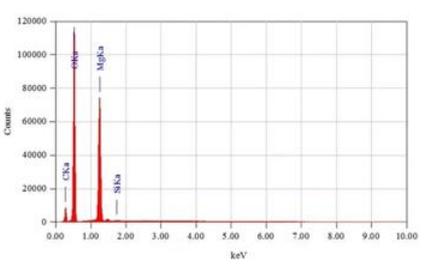
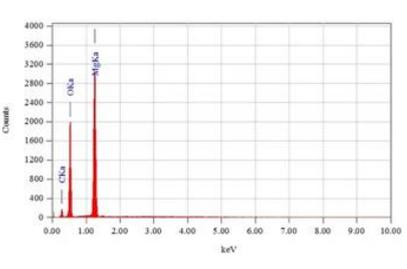
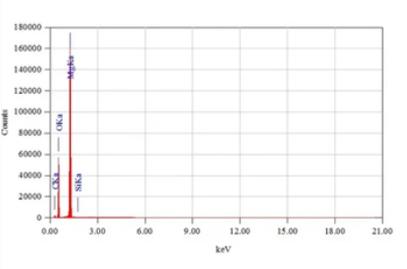
		
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 008 MgCO ₃	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 009 MgO	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 010 MgO

Таблица 3.10

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия Ba

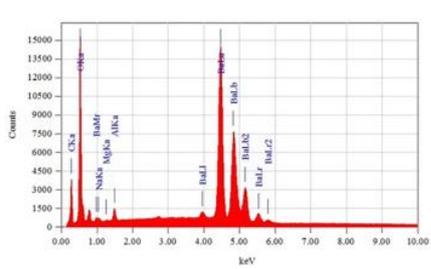
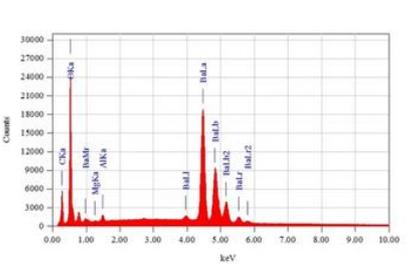
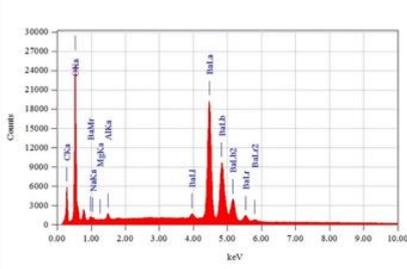
		
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 011 BaCO ₃	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 012 BaCO ₃	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 013 BaCO ₃

Таблица 3.11

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия Ba

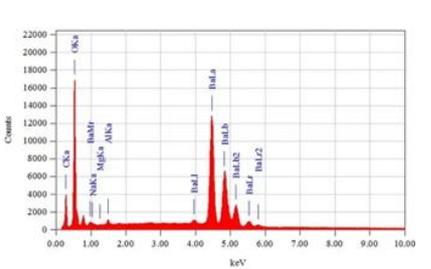
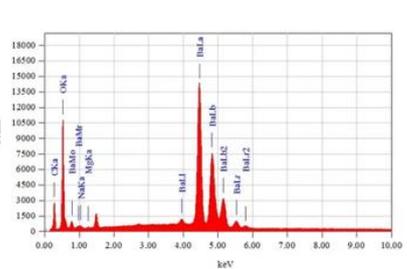
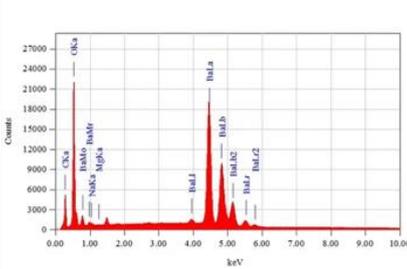
		
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 014 BaCO ₃	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 015 BaCO ₃	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 016 BaCO ₃

Таблица 3.12

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия Ва

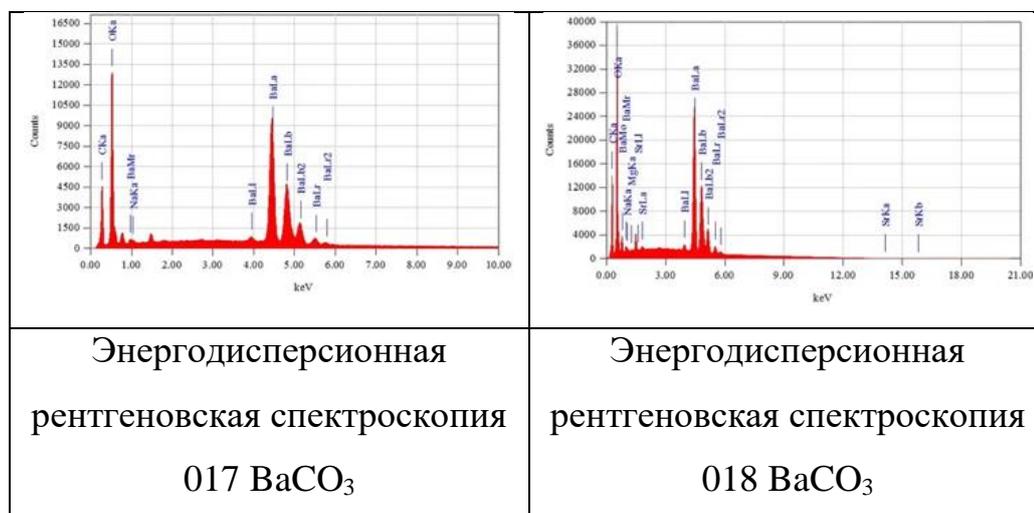
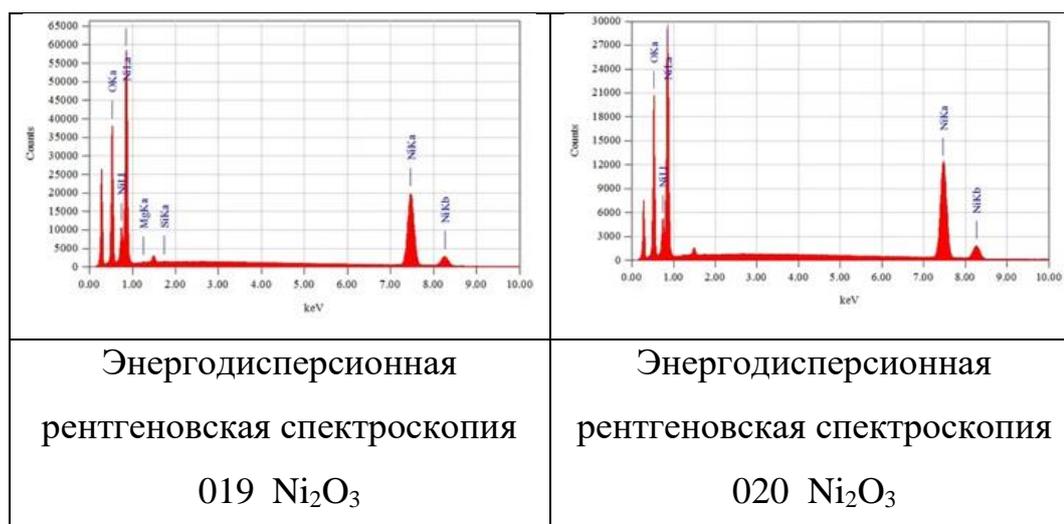


Таблица 3.13

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия Ва



В ходе исследования исходных компонентов (таблица 3.14) установлено, что в Ta₂O₅, 010 MgO, 016 BaCO₃, 012 BaCO₃, 019 Ni₂O₃ по результатам EDS практически отсутствуют примеси, что согласуется с данными РФА. Выбор 012 BaCO₃ и 016 BaCO₃ обусловлен тем, что в отличие от аналогичных материалов в них отсутствуют примеси ионов натрия. Присутствие примесей углерода и алюминия в образцах могут быть обусловлены использованием углеродного скотча при съемке образцов, а также фона измерительной камеры.

Результаты определения элементного состава
исходных компонентов

Исходный материал	Элементный состав
007 Ta ₂ O ₅	Ta 79,01 %; C 3,14 %; O 17,75 %; Cl 0,11 %;
008 MgCO ₃	Mg 22,49 %; C 11,14 %; O 66,30 %; Si 0,07 %
009 MgO	Mg 41,72 %; C 8,75 %; O 49,53 %;
010 MgO	Mg 53,24 %; C 5,77 %; O 40,94 %; Si 0,05 %
011 BaCO ₃	Ba 79,6 %; C 4,08 %; O 15,14 %; Na 0,06 %; Mg 0,12 %; Al 1,0 %;
012 BaCO ₃	Ba 76,57 %; C 4,54 %; O 17,95 %; Mg 0,13 %; Al 0,8 %;
013 BaCO ₃	Ba 76,20 %; C 4,60 %; O 18,40 %; Na 0,02 %; Mg 0,08 %; Al 0,7 %;
014 BaCO ₃	Примеси Na, Mg и Al
015 BaCO ₃	Ba 85,12 %; C 3,14 %; O 11,48 %; Na 0,09 %; Mg 0,17 %;
016 BaCO ₃	Ba 78,51 %; C 4,22 %; O 17,17 %; Mg 0,11 %;
017 BaCO ₃	Ba 67,43 %; C 8,62 %; O 23,94 %; Na 0,01 %;
018 BaCO ₃	Ba 66,13 %; C 8,85 %; O 24,37 %; Na 0,04 %; Mg 0,20 %; Sr 0,42 %;
019 Ni ₂ O ₃	Ni 78,36 %; O 21,48 %; Mg 0,10 %; Si 0,06 %;
020 Ni ₂ O ₃	Ni 80,85 %; O 19,15 %;

На основании всех проведенных анализов исходных компонентов, для синтеза материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta выбраны следующие материалы:

1) В качестве исходного компонента Ta был выбран 007 Ta₂O₅ поскольку является единственным доступным исходным компонентом на рынке в РФ. Кроме этого, по результатам РФА и EDS в исходном компоненте практически отсутствуют примеси;

2) В качестве исходного компонента Mg был выбран 010 MgO, так как по результатам РФА в нем, в отличие от 008 MgCO₃ и 009 MgO отсутствуют примеси. Кроме этого 010 MgO имеет гранулометрию без крупных частиц;

3) В качестве исходного компонента Ba было принято решение использовать классификацию «ОСЧ» и «Ч». В связи с этим будет проведено более глубокое исследование влияния чистоты компонентов на параметры материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta и ДР из него. Поэтому из исходных компонентов BaCO₃ классификации «ОСЧ» выбран образец 012 BaCO₃. Данный исходный компонент имеет также узкий фракционный состав, с максимальным размером частиц не более 10 мкм. В материале не обнаружены

ионы натрия в отличие от аналогичных материалов. Из исходных компонентов BaCO_3 классификации «Ч» выбран исходный компонент 016 BaCO_3 . По результатам ICP и EDS данный карбонат бария имеет высокую чистоту, а также отсутствие примесей ионов натрия;

4) Выбор модификатора (легирующей добавки) осуществлен на основании улучшения процесса спекания по сравнению с другими модификаторами. В качестве легирующей добавки Ni_2O_3 для получения основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ выбран 020 Ni_2O_3 . В данном исходном компоненте по результатам EDS присутствуют небольшие примеси кремния и магния, но Ni_2O_3 имеет узкий фракционный состав.

3.2 Условия синтеза

В работе для получения только основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ использованы исходные компоненты оксида магния MgO , изготовленные по ГОСТ 4526-75 «ЛенРеактив», классификации Ч, оксида тантала Ta_2O_5 (ТУ 1764-027-00545484-2000 ОАО «Соликамский магниевый завод», классификация Ч) и карбонаты бария различной чистоты BaCO_3 «СпектрХим», классификация Ч и BaCO_3 «СпектрХим», классификация ОСЧ. Выбор исходных компонентов происходил на основании результатов рентгенофазового анализа. В выбранных исходных компонентах отсутствует примесная фаза и они имеют узкое распределение по гранулометрическому составу.

3.2.1 Технология синтеза

Для получения материала в системе оксидов Ва-Мг-Та использовался твердофазный синтез. В главе 1 обосновывается выбор твердофазного синтеза для получения основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ на основе материала в системе оксидов Ва-Мг-Та.

На основе проведенного анализа научно-технической и патентной литературы установлены технологические пределы выполнения твердофазного синтеза материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, который

проводился при температурах выдержки от 1250 °С до 1450 °С и выдержке от 1 до 3 часов, при максимальной температуре выдержке, в камерной электропечи в воздушной атмосфере. Перед проведением твердофазного синтеза шихту на основе системы оксидов Ва-Мg-Ta брикетировали (односно прессовали).

Режим синтеза в камерной электропечи разделяется на следующие стадии:

- 1) нагрев до 150 °С со скоростью 300 °С/ч,
- 2) нагрев до температуры выдержки со скоростью 250 °С/ч,
- 3) выдержка при заданной температуре,
- 4) выключение нагрева печи и её последующее охлаждение до комнатной температуры.

Условия синтеза и маркировка материала в системе оксидов Ва-Мg-Ta представлены в таблицах 3.15-3.16.

Таблица 3.15

Условия синтеза материала в системе оксидов Ва-Мg-Ta (БМТ) с использованием ВаСО₃ Ч и маркировка полученных образцов

Выдержка при температуре синтеза, ч	Температура синтеза, °С				
	1250	1300	1350	1400	1450
1	БМТ16 1250 1ч	БМТ16 1300 1ч	БМТ16 1350 1ч	БМТ16 1400 1ч	БМТ16 1450 1ч
1,5	БМТ16 1250 1,5ч	БМТ16 1300 1,5ч	БМТ16 1350 1,5ч	БМТ16 1400 1,5ч	БМТ16 1450 1,5ч
2	БМТ16 1250 2ч	БМТ16 1300 2ч	БМТ16 1350 2ч	БМТ16 1400 2ч	БМТ16 1450 2ч
2,5	БМТ16 1250 2,5ч	БМТ16 1300 2,5ч	БМТ16 1350 2,5ч	БМТ16 1400 2,5ч	БМТ16 1450 2,5ч
3	БМТ16 1250 3ч	БМТ16 1300 3ч	БМТ16 1350 3ч	БМТ16 1400 3ч	БМТ16 1450 3ч

Таблица 3.16

Условия синтеза материала в системе оксидов Ва-Мg-Ta с использованием ВаСО₃ ОСЧ и маркировка полученных образцов

Выдержка при температуре синтеза, ч	Температура синтеза, °С				
	1250	1300	1350	1400	1450

1	БМТ12 1250 1ч	БМТ12 1300 1ч	БМТ12 1350 1ч	БМТ12 1400 1ч	БМТ12 1450 1ч
1,5	БМТ12 1250 1,5ч	БМТ12 1300 1,5ч	БМТ12 1350 1,5ч	БМТ12 1400 1,5ч	БМТ12 1450 1,5ч
2	БМТ12 1250 2ч	БМТ12 1300 2ч	БМТ12 1350 2ч	БМТ12 1400 2ч	БМТ12 1450 2ч
2,5	БМТ12 1250 2,5ч	БМТ12 1300 2,5ч	БМТ12 1350 2,5ч	БМТ12 1400 2,5ч	БМТ12 1450 2,5ч
3	БМТ12 1250 3ч	БМТ12 1300 3ч	БМТ12 1350 3ч	БМТ12 1400 3ч	БМТ12 1450 3ч

3.3 Исследование структуры материала в системе оксидов Ва-Мг-Та

Структура $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ представляет собой перовскит, кристаллизующийся в тригональной сингонии в пространственной группе $R\text{-}3m1$. В полиэдрических координатах структура описывается десятью кубоктаэдрами BaO_{12} , а также четырьмя октаэдрами TaO_6 и MgO_6 (рисунок 3.7). В углах элементарной ячейки располагаются восемь кубоктаэдров BaO_{12} , разделенные по оси c четырьмя октаэдрами MgO_6 . Октаэдры TaO_6 располагаются между четырьмя кубоктаэдрами BaO_{12} и одним октаэдром MgO_6 . Ионы Ta^{2+} находятся в позициях: $x=0,3333$, $y=0,6667$ и $z=0,17760$.

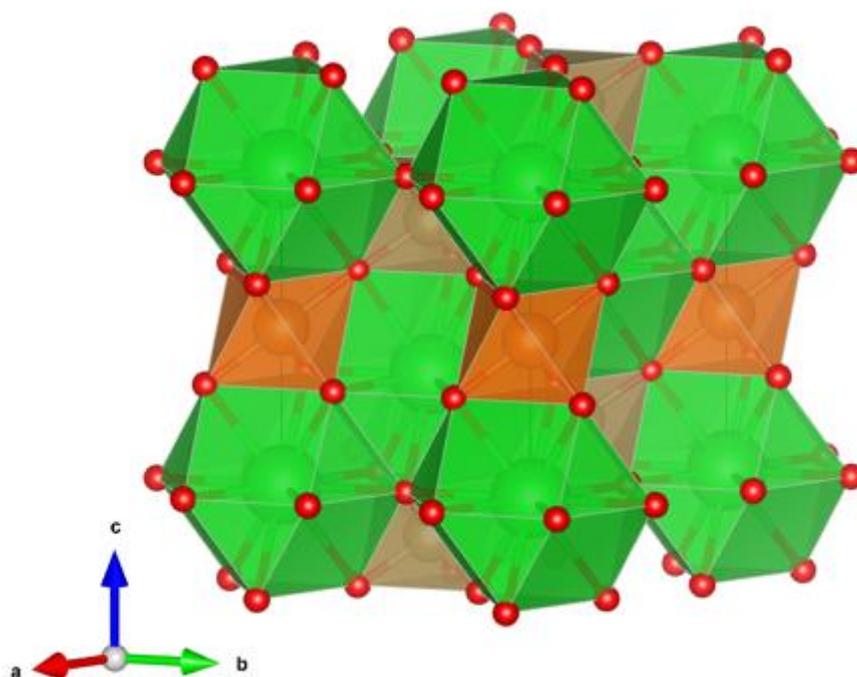


Рисунок 3.7 - Элементарная ячейка $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$
в полиэдрических системах координат

Дифрактограмма $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ с гексагональной сингонией представлена рядом дифракционных отражений (таблица 3.17), вместе с индексами Миллера. Индексы Миллера используются для описания ориентации плоскостей и направлений в кристаллических решетках: h представляет отношение плоскости к оси a , k представляет отношение плоскости к оси b , l представляет отношение плоскости к оси c .

Таблица 3.17

Основные дифракционные отражения $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ с присущими им индексами Миллера до $2\theta = 80^\circ$ [118]

h	k	l	$2\theta, ^\circ$	$I, \%$
0	0	1	12.47	4.5
1	0	0	17.72	10.3
0	1	1	21.73	9.3
0	1	2	30.89	100
1	1	0	30.95	99.2
0	2	1	38.13	5.0
1	1	2	40.25	3.5
2	0	2	44.29	43.4
1	0	4	54.90	17.6
1	2	2	55.01	37.3
2	1	3	62.90	1.5
0	2	4	64.36	13.0
2	2	0	64.49	12.7
2	1	4	73.12	12.6
3	1	2	73.22	12.4

3.3.1 Исследования методом рентгенофазового анализа

Исследования при помощи рентгенофазового анализа производились по методике, приведенной в главе 2. Для идентификации полученных фаз использовали программное обеспечение Search-Match 3.0, включающее базы данных ICDD и PDF-2. Результаты рентгенофазового анализа компонентов, представлены на дифрактограммах (рисунки 3.8-3.13).

На имеющихся дифрактограммах всех исследуемых образцов присутствуют выраженные пики, отвечающие за фазу $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (рис. 3.8).

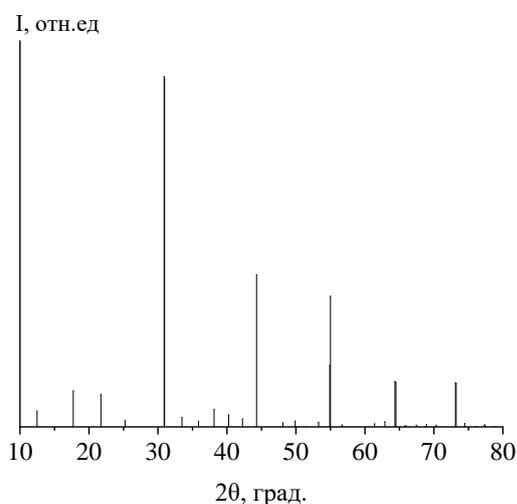


Рисунок 3.8 – Штрих диаграмма $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Образцы, которые были получены из BaCO_3 ОСЧ и Ч при температурах синтеза 1250, 1300°C и выдержкой в течение 1 часа имеют примесные фазы $\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$ и MgO (рис. 3.9).

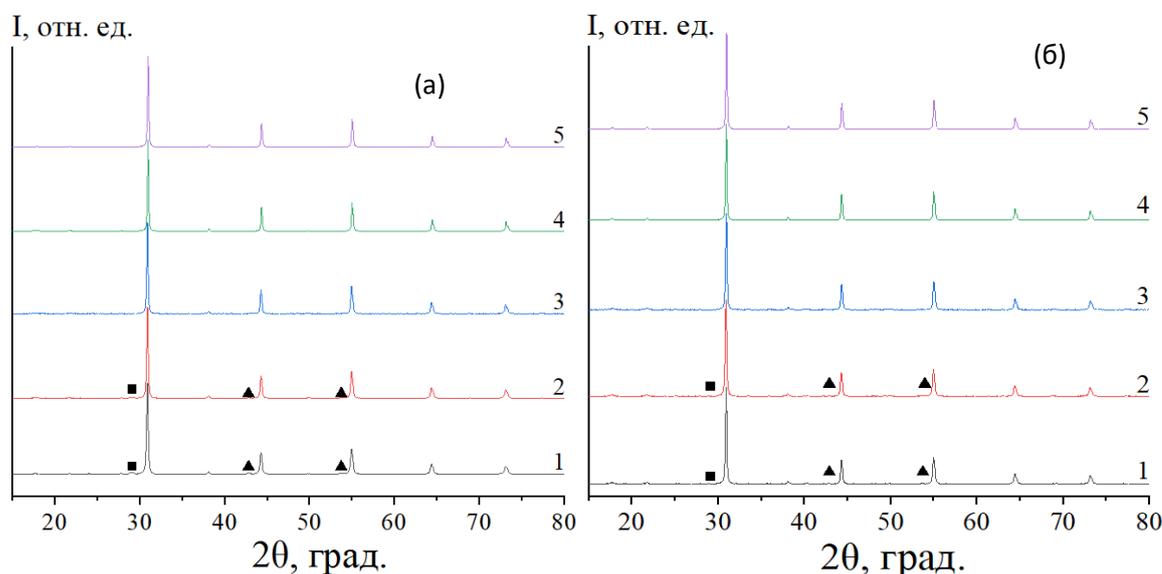


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы образцов материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta , синтезированного с использованием исходного компонента BaCO_3 ОСЧ (а), Ч (б) в течение 1 часа при температуре 1250 (1), 1300 (2), 1350 (3), 1400 (4), 1450°C (5) (Характерные дифракционные отражения для $\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$ (■) и MgO (▲))

Установлено, что все материалы в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированные при 1250 °С, вне зависимости от времени синтеза и чистоты исходного реагента имеют примеси Ва₄Та₅О₉ и MgO (рисунки 3.9-3.13). Следовательно, синтез необходимо проводить при температурах выше 1250 °С и времени выдержки более 1 часа.

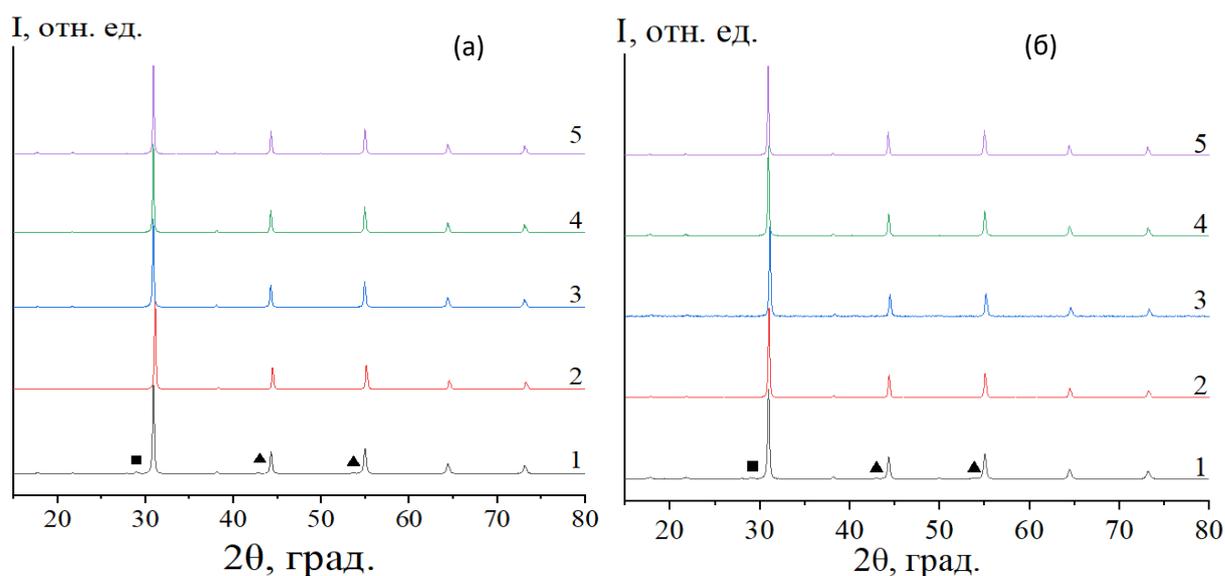


Рисунок 3.10 – Диффрактограммы образцов материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ ОСЧ (а), Ч (б) при синтезе в течение 1,5 часов при температуре 1250 (1), 1300 (2), 1350 (3), 1400 (4), 1450°С (5) (Характерные дифракционные отражения для Ва₄Та₅О₉ (■) и MgO (▲))

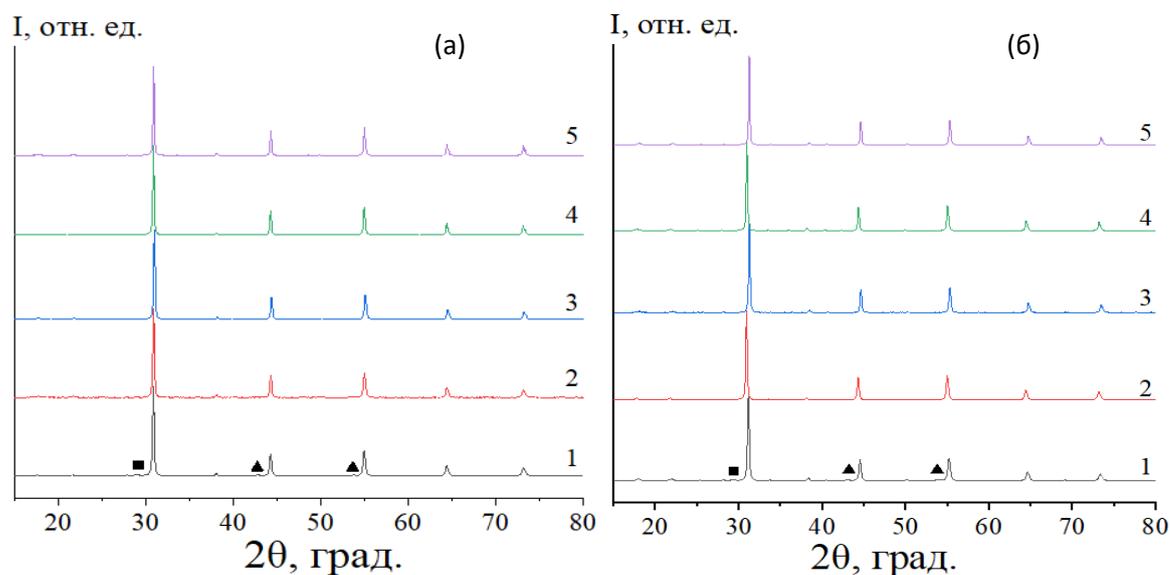


Рисунок 3.11 – Диффрактограммы образцов материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃

ОСЧ (а), Ч (б) при синтезе в течение 2 часов при температуре 1250 (1), 1300 (2), 1350 (3), 1400 (4), 1450°C (5) (Характерные дифракционные отражения для $\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$ (■) и MgO (▲))

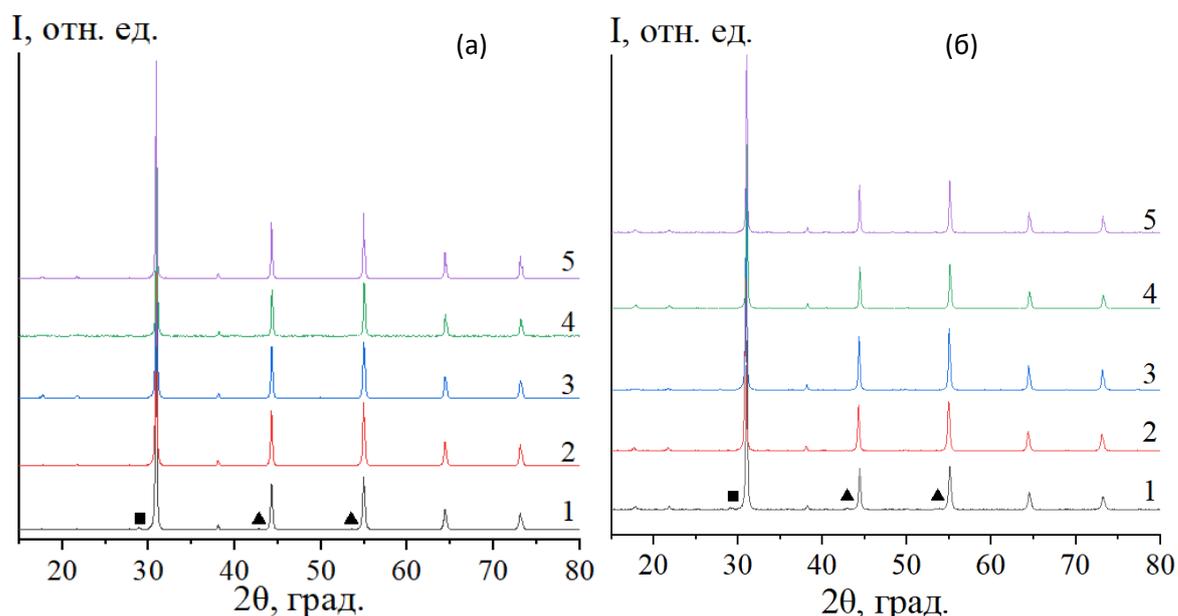


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы образцов материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированного с использованием исходного компонента BaCO_3 ОСЧ (а), Ч (б) при синтезе в течение 2,5 часов и температуре 1250 (1), 1300 (2), 1350 (3), 1400 (4), 1450°C (5) (Характерные дифракционные отражения для $\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$ (■) и MgO (▲))

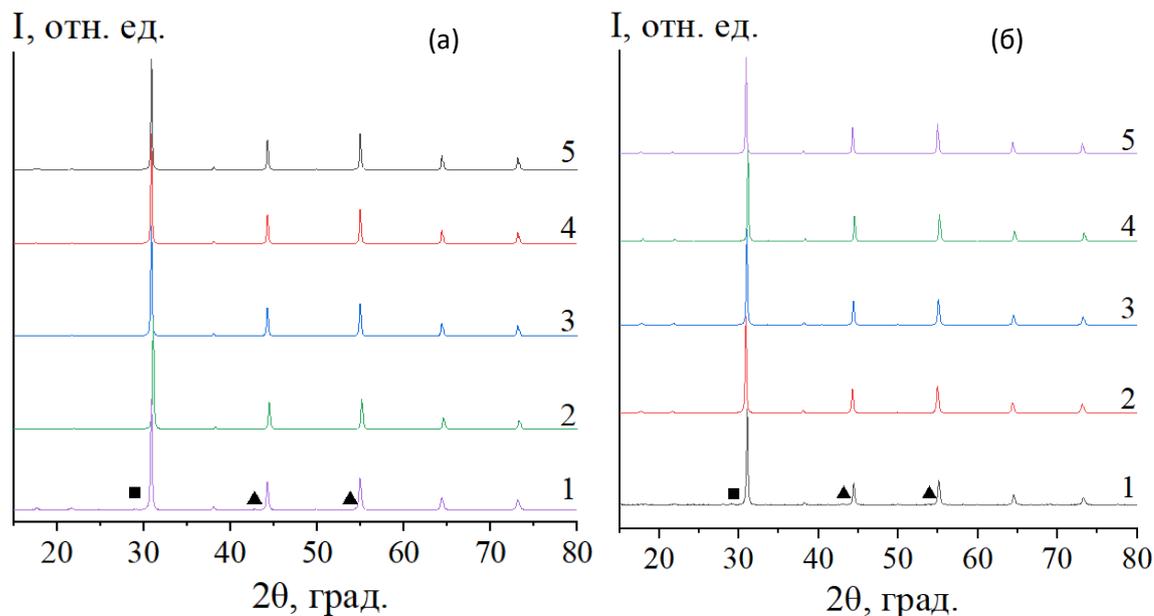


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы образцов материала в системе оксидов Ва-Мг-Та, синтезированного с использованием исходного компонента BaCO_3 ОСЧ (а), Ч (б) при синтезе в течение 3 часов при температуре 1250 (1), 1300

(2), 1350 (3), 1400 (4), 1450°C (5) (Характерные дифракционные отражения для $\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$ (■) и MgO (▲))

Расчетные концентрации основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ и примесных фаз MgO и $\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$ материала в системе оксидов Ва-Мг-Та в зависимости от температуры выдержки и времени выдержки при проведении твердофазного синтеза представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18

Расчетные концентрации фаз материала
в системе оксидов Ва-Мг-Та с примесями

Химическая частота исходного компонента	Температура выдержки, °С	Время выдержки, ч	Концентрация фазы		
			MgO	$\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$	$\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$
ОСЧ	1250	1	1,31	96,88	1,81
ОСЧ	1250	1,5	1,08	96,74	2,18
ОСЧ	1250	2	1,17	97,01	1,81
ОСЧ	1250	2,5	0,66	98,03	1,31
ОСЧ	1250	3	0,58	98,39	1,03
ОСЧ	1300	1	0,22	99,30	0,49
ОСЧ	1300	1,5	0	100	0
ОСЧ	1300	2	0	100	0
ОСЧ	1300	2,5	0	100	0
ОСЧ	1300	3	0	100	0
ОСЧ	1350	1	0	100	0
ОСЧ	1350	1,5	0	100	0
ОСЧ	1350	2	0	100	0
ОСЧ	1350	2,5	0	100	0
ОСЧ	1350	3	0	100	0
ОСЧ	1400	1	0	100	0
ОСЧ	1400	1,5	0	100	0
ОСЧ	1400	2	0	100	0
ОСЧ	1400	2,5	0	100	0
ОСЧ	1400	3	0	100	0
ОСЧ	1450	1	0	100	0
ОСЧ	1450	1,5	0	100	0
ОСЧ	1450	2	0	100	0
ОСЧ	1450	2,5	0	100	0
ОСЧ	1450	3	0	100	0
Ч	1250	1	1,17	97,46	1,37
Ч	1250	1,5	1,23	97,13	1,63
Ч	1250	2	0,86	97,68	1,46
Ч	1250	2,5	1,48	97,59	0,92
Ч	1250	3	0,55	98,26	1,19

Ч	1300	1	0,41	98,96	0,63
Ч	1300	1,5	0	100	0
Ч	1300	2	0	100	0
Ч	1300	2,5	0	100	0
Ч	1300	3	0	100	0
Ч	1350	1	0	100	0
Ч	1350	1,5	0	100	0
Ч	1350	2	0	100	0
Ч	1350	2,5	0	100	0
Ч	1350	3	0	100	0
Ч	1400	1	0	100	0
Ч	1400	1,5	0	100	0
Ч	1400	2	0	100	0
Ч	1400	2,5	0	100	0
Ч	1400	3	0	100	0
Ч	1450	1	0	100	0
Ч	1450	1,5	0	100	0
Ч	1450	2	0	100	0
Ч	1450	2,5	0	100	0
Ч	1450	3	0	100	0

Средний размер кристаллитов в образцах материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, полученных с использованием ВаСО₃ квалификации ОСЧ и Ч при температуре 1250 – 1450°С и времени выдержки 1 – 3 часа, представлены на рисунке 3.14.

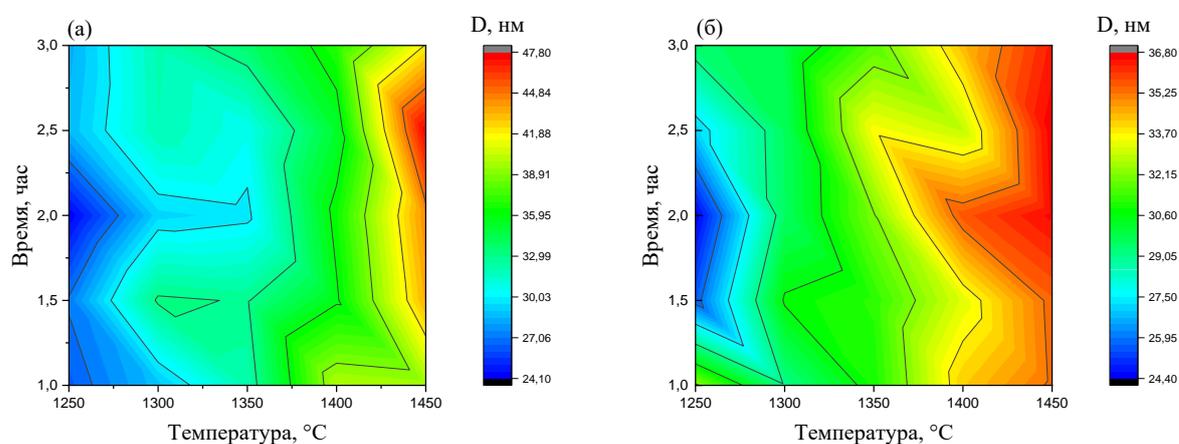


Рисунок 3.14 – Область когерентности образцов материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, синтезированных с использованием ВаСО₃ ОСЧ (а) и Ч (б), при температурах выдержки 1250-1450°С с временем выдержки 1-3 часа
Размеры области когерентности увеличиваются при повышении температуры выдержки и времени выдержки при заданной температуре. Это связано с увеличением кристалличности образца. Данная зависимость

прослеживается для всех температур выдержки и не зависит от чистоты исходного компонента BaCO_3 .

По результатам проведения рентгенофазового анализа материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta по характерным дифракционным пикам была идентифицирована основная фаза $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Однако, образцы, полученные из BaCO_3 с использованием исходных компонентов химической чистоты ОСЧ и Ч при температурах синтеза 1250–1300 °С с выдержкой в течение 1 часа, демонстрируют примеси в виде фаз $\text{Ba}_4\text{Ta}_5\text{O}_9$ и MgO . Важно отметить, что при температуре 1250 °С примеси присутствуют независимо от времени синтеза и чистоты исходного реагента, что определяет необходимость повышения температуры до 1300 °С и увеличения времени выдержки для возможности получения чистого материала. Расчетные концентрации примесей представлены в таблице. Размеры области когерентности образцов, отображающие увеличение кристалличности при повышении температуры и времени синтеза, наблюдаются при всех температурах независимо от чистоты исходного BaCO_3 .

3.3.2 Исследования методом сканирующей электронной микроскопии

На рисунках 3.15, 3.16 представлена микроструктура материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta, синтезированного с использованием исходного компонента BaCO_3 химической чистоты ОСЧ и Ч при температуре выдержки 1350 °С и времени выдержки 2,5 часа полученная сканирующей электронной микроскопией.

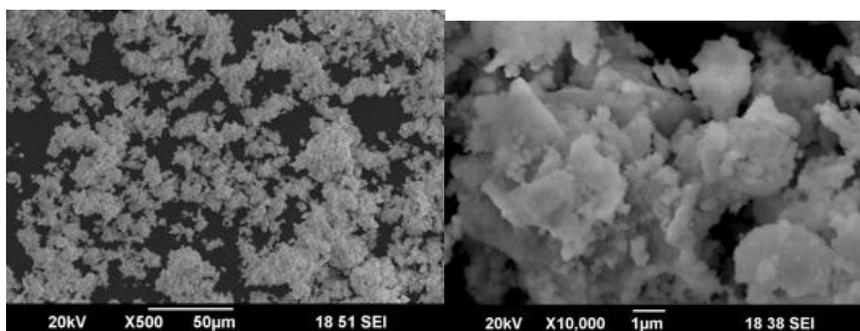


Рисунок 3.15 – Микроструктура материала в системе оксидов Ba-Mg-Ta синтезированного с использованием исходного компонента BaCO_3 ОСЧ при температуре выдержки 1350 °С и временем выдержки 2,5 часа

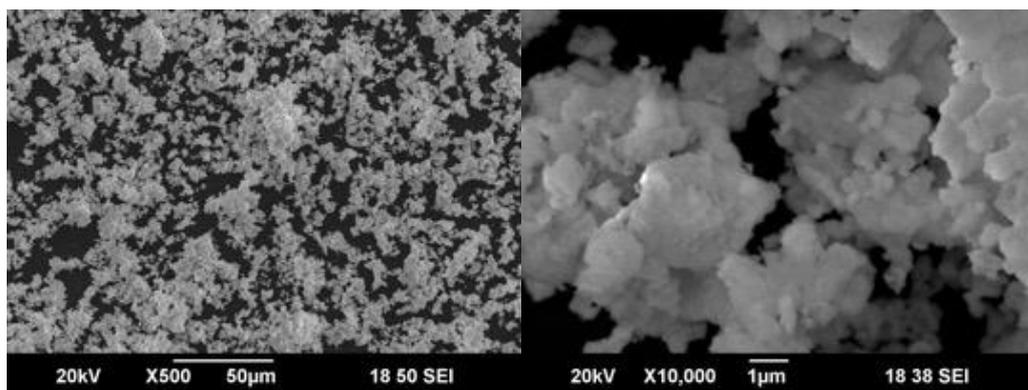


Рисунок 3.16 – Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Мg-Та, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ Ч при температуре выдержки 1350 °С и временем выдержки 2,5 часа

На рисунках 3.17, 3.18 представлена микроструктура материала в системе оксидов Ва-Мg-Та, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ химической чистоты ОСЧ и Ч при температуре выдержки 1450 °С и времени выдержки 2,5 часа полученная сканирующей электронной микроскопией.

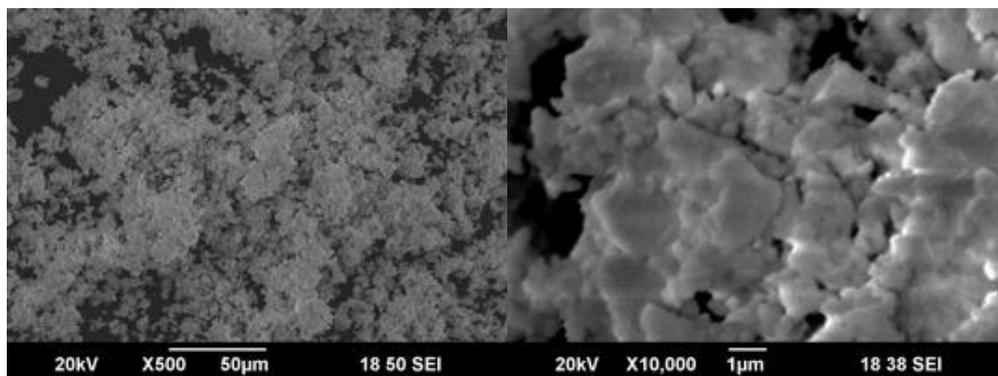


Рисунок 3.17 – Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Мg-Та, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ ОСЧ при температуре выдержки 1450 °С и временем выдержки 2,5 часа

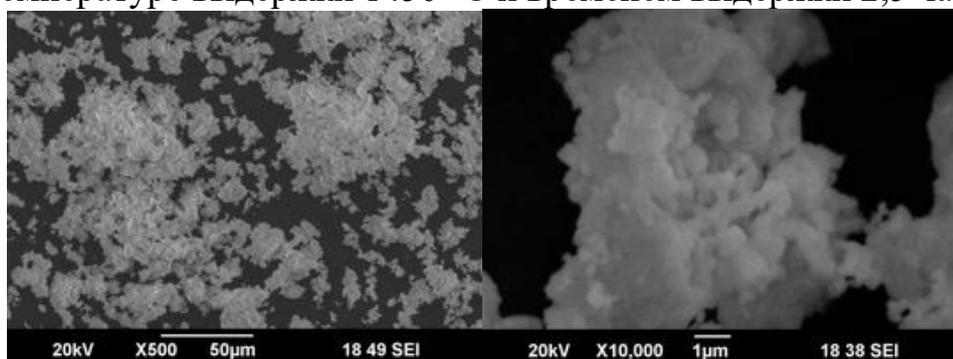


Рисунок 3.18 – Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Мg-Та, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ Ч при температуре выдержки 1450 °С и временем выдержки 2,5 часа

На рисунках 3.19, 3.20 представлена микроструктура материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ химической чистоты ОСЧ и Ч при температуре выдержки 1450 °С и времени выдержки 1 час полученная сканирующей электронной микроскопией.

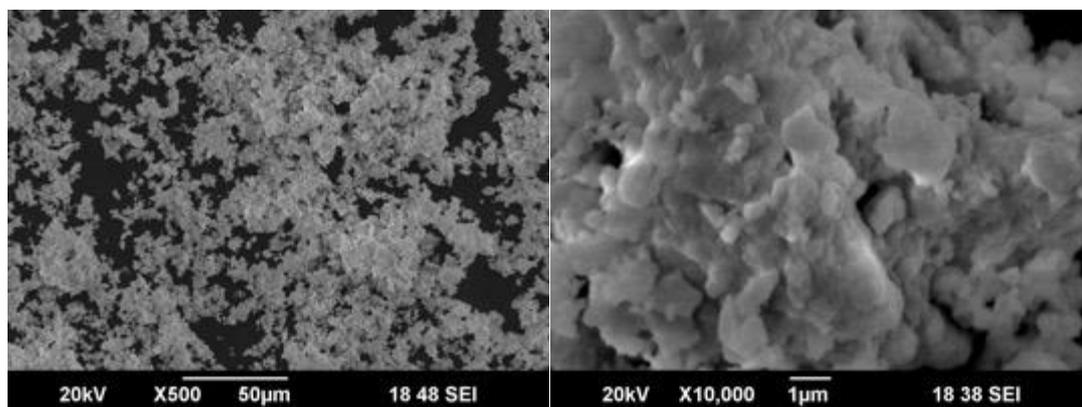


Рисунок 3.19 – Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ ОСЧ при температуре выдержки 1450 °С и временем выдержки 1 час

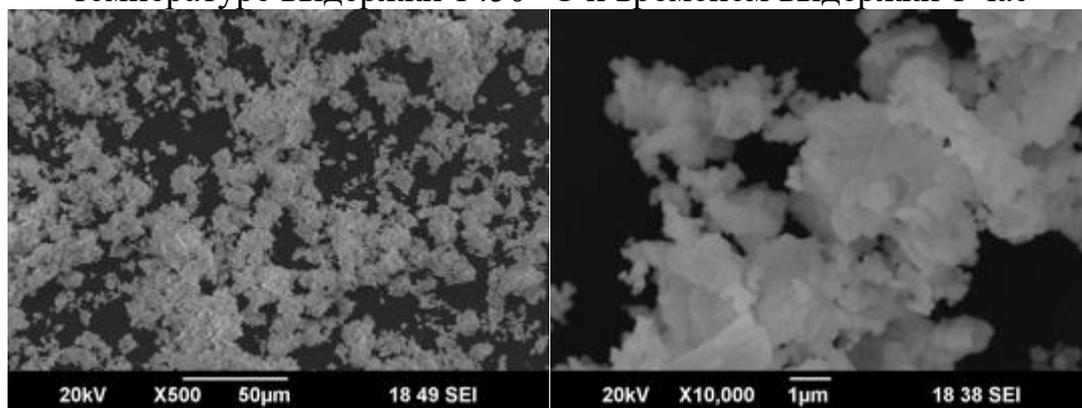


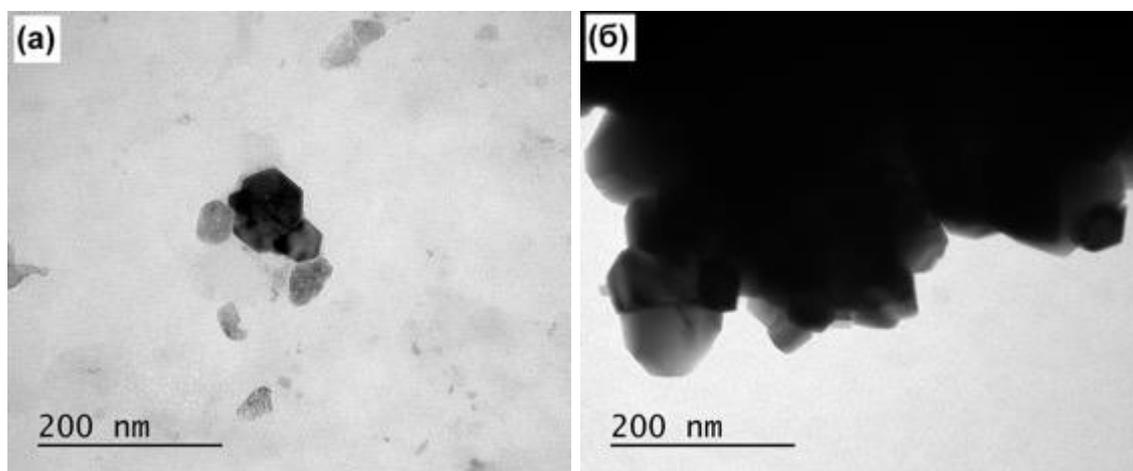
Рисунок 3.20 – Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ Ч при температуре выдержки 1450 °С и временем выдержки 1 час

Результаты СЭМ показывают схожесть морфологии материалов в системе оксидов Ва-Mg-Ta, полученных из реагентов различной степени чистоты исходного компонента ВаСО₃, а также при разных температурах выдержки и времени выдержки в процессе твердофазного синтеза. Особенностью синтезированных материалов в системе оксидов Ва-Mg-Ta является образование плотных агломератов размерами от единиц микрон до десятков микрон.

3.3.3 Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии

Приведены данные исследование формы и размеров первичных частиц в агломератах, из которых в соответствии с результатами СЭМ состоят синтезированные материалы в системе оксидов Ва-Mg-Ta. Исследования проводились по методике просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), которая описана в главе 2.

На рисунке 3.21 (а, б) представлены отдельные частицы и их агломераты в материале в системе оксидов Ва-Mg-Ta, синтезированных при температуре выдержки 1350 °С с выдержкой в течение 1 часа. Размеры частиц в поле зрения составляют от 45 до 120 нм. При этом для их формы характерна формирующаяся или сформированная гексагональная огранка. На рисунке 3.21 (в) виден процесс образования субмикронной частицы такой формы из наноразмерных предшественников. Некоторые частицы на изображении имеют неправильные очертания, что может указывать на происходящие в их объеме процессы переноса массы.



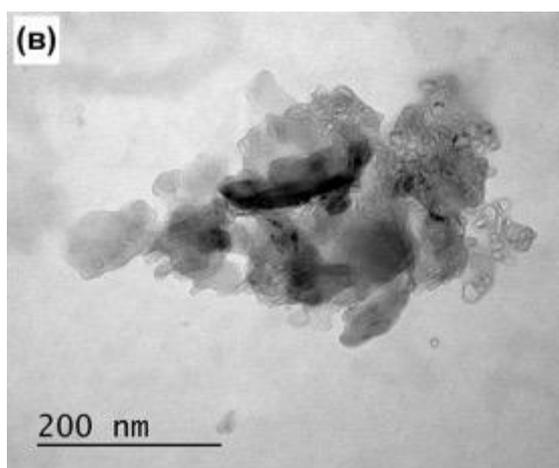
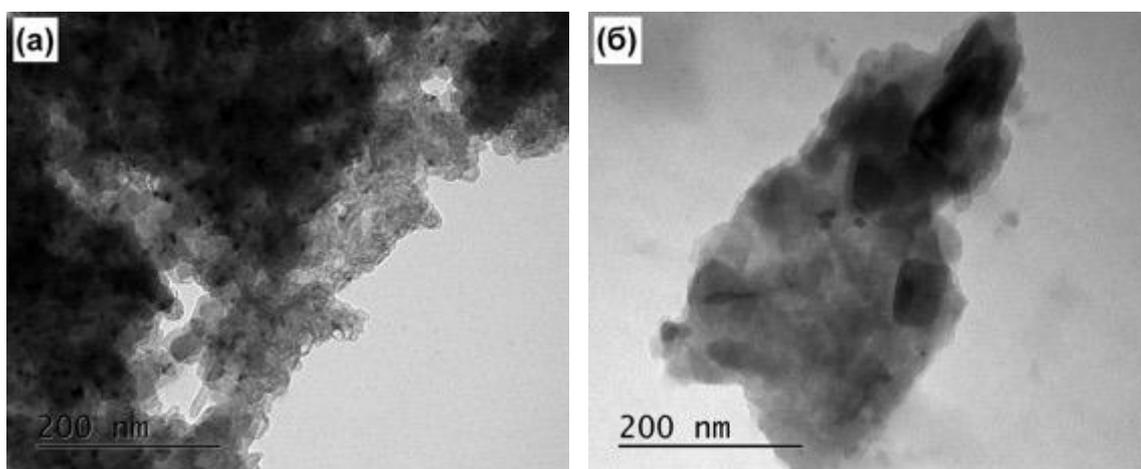


Рисунок 3.21 – Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Мг-Ta, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ ОСЧ (а), Ч (б, в) при температуре выдержки 1350 °С и времени выдержки 1 час.

Увеличение 250000х.

При повышении температуры выдержки до 1450 °С и сохранении продолжительности выдержки 1 час в полученных образцах материала в системе оксидов Ва-Мг-Ta также присутствуют следы продолжающегося процесса роста частиц, рис. 3.22 (а, б). При этом среди округлых наночастиц, составляющих крупный агломерат, обнаруживаются также отдельные частицы вытянутой формы, свойственной для карбоната бария рис. 3.22 (а). На рис. 3.22 (б) видно, как подобный агломерат перестраивается с образованием изометричных частиц размером порядков 10-100 нм. Наряду с подобными объектами, претерпевающими этап превращения, в образцах наблюдаются агломераты частиц сопоставимого размера, но обладающих четкими границами рис. 3.22 (в).



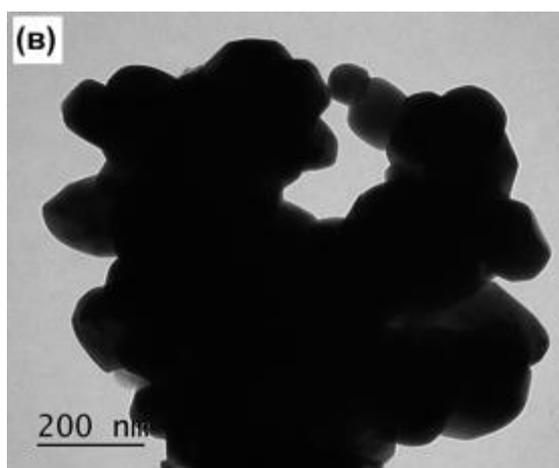


Рисунок 3.22 – Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Мг-Ta, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ ОСЧ (а), Ч (б, в) при температуре выдержки 1450 °С и времени выдержки 1 час.

Увеличение 250000х (а, б), 150000х (в)

Увеличение продолжительности синтеза до 2,5 ч при температуре выдержки 1350 °С способствует росту частиц в составе агломератов рис. 3.23. В образце не обнаруживаются первичные частицы размером менее 50 нм, при этом все частицы в поле зрения имеют правильную форму с формирующимися гранями. Данный факт указывает на завершение процесса фазообразования основной фазы Ва(Мг_{1/3}Та_{2/3})О₃ при данной продолжительности выдержки.

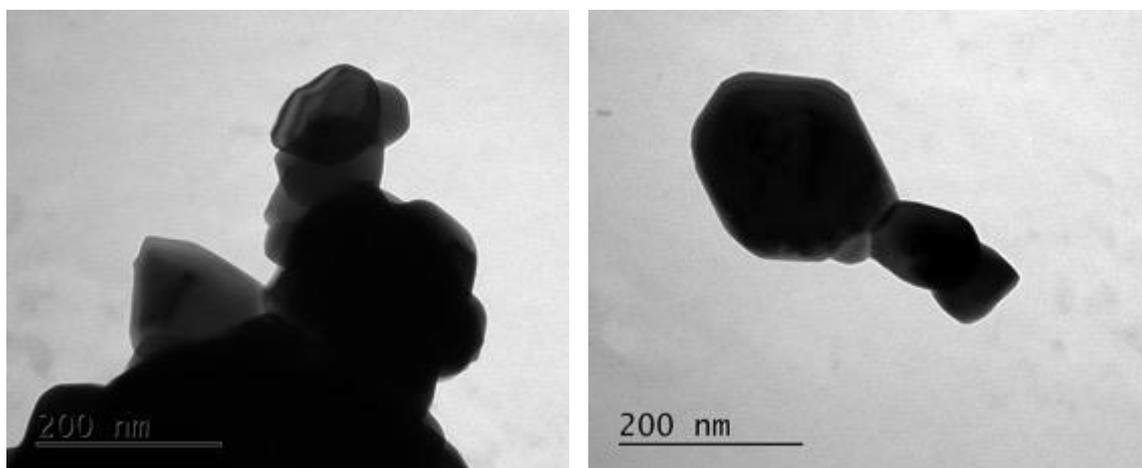


Рисунок 3.23– Микроструктура материала в системе оксидов Ва-Мг-Ta, синтезированного с использованием исходного компонента ВаСО₃ Ч при температуре выдержки 1350 °С и времени выдержки 2,5 часа. Увеличение 250000х.

Исследование синтезированных материалов в системе оксидов Ва-Мг-Ta методом ПЭМ позволило дополнить результаты, полученные методом СЭМ. Обнаруженные в образцах агломераты состоят

преимущественно из изометричных первичных частиц с формирующейся или сформированной гексагональной огранкой и размерами порядка 10-100 нм. Удалось установить, что при продолжительности выдержки 1 час в образцах локально еще происходит фазовое превращение, которое, вероятно, является образованием фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ из исходных компонентов. Локальность этого явления подтверждается тем, что в данных образцах не было обнаружено иных фаз, кроме $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, с помощью метода РФА. Увеличение продолжительности выдержки до 2,5 ч приводит к полному завершению превращения и образованию морфологически однородного $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.

3.4 Технологические процессы изготовления ДР на основе материала в системе оксидов Ва-Мг-Та

Твердотельные высокостабильные генераторы СВЧ диапазона со стабилизацией частоты диэлектрическими резонаторами отличаются малой массой и низким уровнем частотных шумов. При этом, для бортовой аппаратуры требуется дальнейшее уменьшение массы и габаритов, расширение диапазона резонансных частот до 40 ГГц, улучшение уровня стабильности частоты до 1×10^{-4} . Для обеспечения параметров современных твердотельных генераторов СВЧ диапазона предъявляются повышенные требования к электрическим параметрам диэлектрических резонаторов. Применение ДР с добротностью не менее 20000 и термостабильностью позволит снизить уровень шумов, обеспечит более надежную защиту информации.

3.4.1 Обеспечение основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ без промежуточных фаз

В главе 1 установлено, что сложность образования только основной фазы $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ заключается в том, что промежуточные (примесные) фазы образуются при температуре 1000 °С и стабильны при высоких температурах (выше 1400°С), а температура образования основной фазы на 100 °С выше. Миновать температуру 1000 °С невозможно, поэтому исходя из известных химических реакций взаимодействия оксидов Ва-Мг-Та промежуточные фазы обязательно будут образовываться.

Для направления химических реакций, при взаимодействии оксидов Ва-Mg-Ta, по пути образования только основной фазы используют модификаторы, вводимые в основной состав. Проведена серия экспериментов рис.3.24 по исследованию влияния модификаторов известных из научно-технической литературы на добротность ДР.

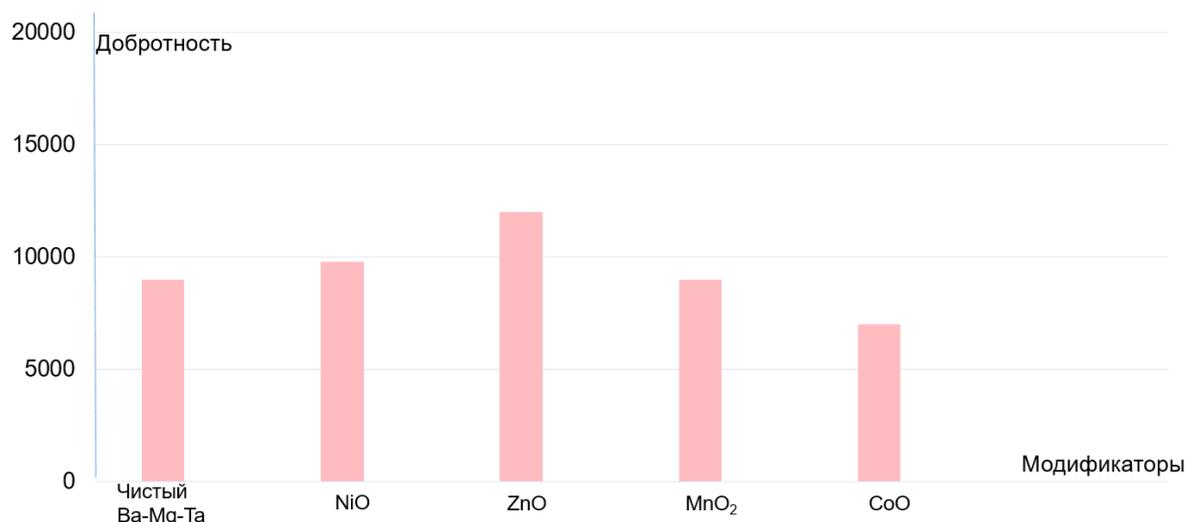


Рис.3.24 Влияние модификаторов оксидов Ni, Zn, Mn, Co на величину добротности ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

Разница в результатах проведенных экспериментов и результатов, указанных в публикациях связан с качеством исходных компонентов: природа происхождения, морфология частиц, класс чистоты реагентов, которые значительно отличаются от отечественных компонентов, а также в методах измерений добротности ДР. Кроме этого влияние модификаторов оксидов Ni, Co, Mn, Zn на образующиеся, в процессе обжига, фазы материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta изучено при помощи РФА. На рис. 3.25 представлен результат рентгенофазового анализа ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с добавками оксидов Ni, Co, Mn, Zn в количестве 0,5...2 масс.%.

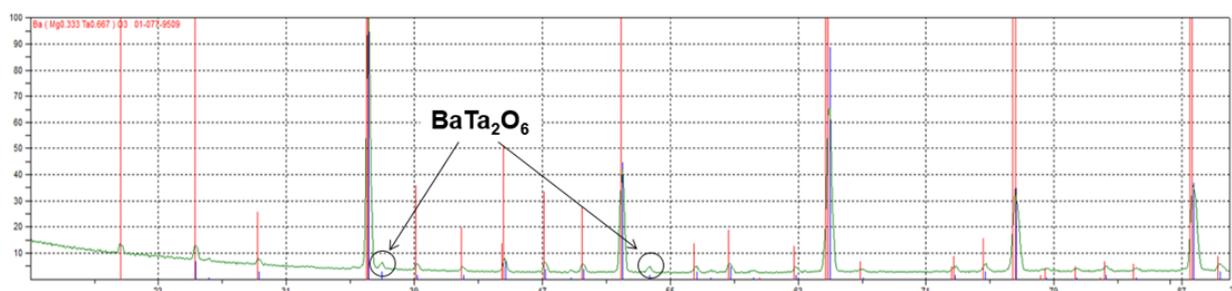


Рис. 3.25 Результат рентгенофазового анализа материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с модификаторами в виде оксидов Ni, Co, Mn, Zn

Исходя из результатов РФА представленных на рис. 3.25, в ходе термической обработки ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с модификаторами в виде оксидов Ni, Co, Mn, Zn, образуются промежуточные (вторичные) фазы тантала бария, как например $BaTa_2O_6$. В 1 главе данной диссертационной работ обсуждалась необходимость отсутствия промежуточной фазы $BaTa_2O_6$, так как промежуточная фаза препятствует получению высоких значений добротности и является центром дополнительных потерь.

В связи с этим предложено использовать модификатор Ni_2O_3 , который при температуре 600 °С разлагается на NiO и O_2 . Выделяемый O_2 будет способствовать более быстрому разложению $BaCO_3$ при температуре 800 °С, что исключит образование промежуточных фаз до достижения температуры 1000 °С. Предположение подтверждено экспериментом рис. 3.26. Установлено, что модификатор Ni_2O_3 обеспечивает добротность не менее 20000 диэлектрических резонаторов из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

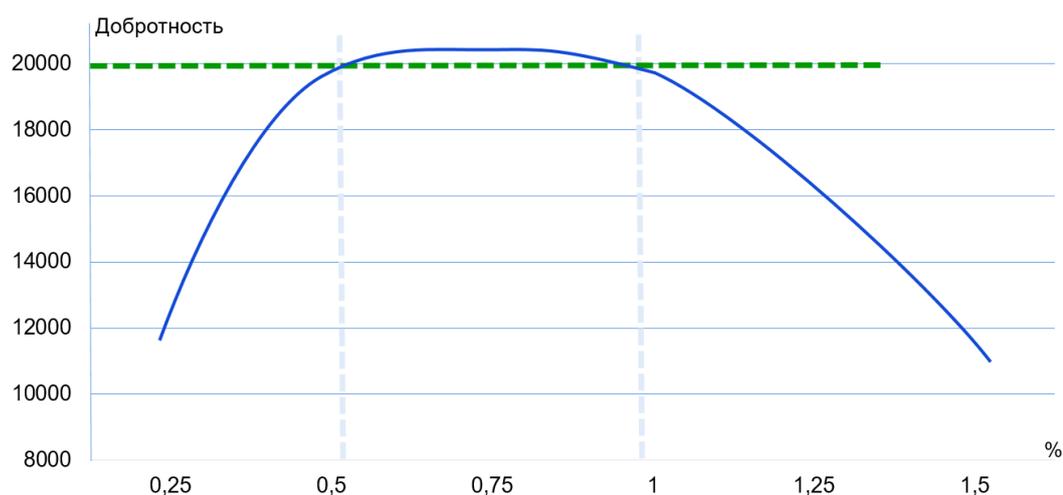


Рис. 3.26 Экспериментальная зависимость добротности диэлектрического резонатора из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta от концентрации Ni_2O_3

На рис. 3.27 представлен результат рентгенофазового анализа (РФА) заготовок ДР из материала в системе оксидов Ва-Мg-Та с модификатором Ni_2O_3 в концентрации 0,5...1 %.

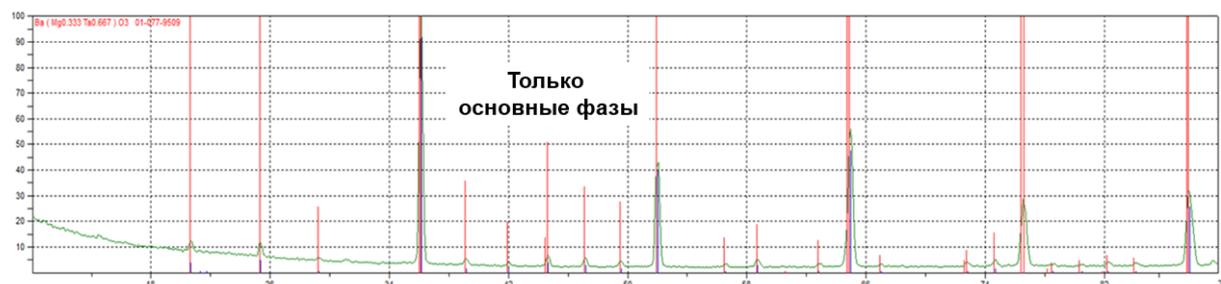


Рис. 3.27 Результат рентгенофазового анализа материала в системе оксидов Ва-Мg-Та с модификатором Ni_2O_3 в концентрации 0,5...1 %.

При введении в систему оксидов Ва-Мg-Та модификатора Ni_2O_3 в концентрации от 0,5 до 1 % обеспечивается добротность не менее 20000. Существует закономерность в образовании промежуточных фаз в зависимости от концентрации модификатора рис.3.28.

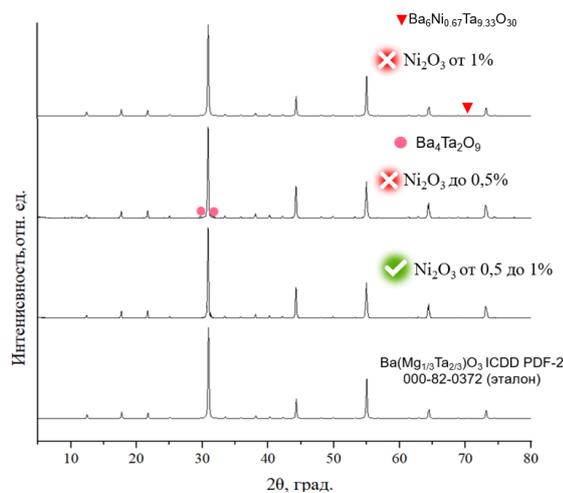


Рис. 3.28 Влияние концентрации модификатора Ni_2O_3 на образование основной и промежуточных фаз в системе оксидов Ва-Мg-Та.

При введении в материал в системе оксидов Ва-Мg-Та модификатора Ni_2O_3 более 1% нарушается стехиометрия и образуется примесная фаза танталата никеля $\text{Ba}_6\text{Ni}_{0.67}\text{Ta}_{9.33}\text{O}_{30}$, а при введении менее 0,5% образуется примесная фаза танталата бария $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. Примесные фазы отрицательно влияют на добротность. Следует использовать концентрацию модификатора Ni_2O_3 от 0,5 до 1 %.

3.5 Выводы к 3 главе

Проведены измерения гранулометрического состава, РФА и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исходных компонентов и материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

Исследованы исходные компоненты необходимые для синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta. Установлено, что

- в оксиде тантала производства ОАО «Соликамский магниевый завод» по результатам РФА и EDS практически отсутствуют примеси;

- в оксиде магния производства АО «ЛенРеактив» практически отсутствуют примеси, а также гранулометрический состав исходного компонента не содержит крупных частиц;

- в качестве исходного компонента карбоната бария будет использоваться классификация «ОСЧ» и «Ч» для проведения более глубокого исследования влияния чистоты компонентов на результаты синтеза материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta. Карбонат бария классификации «ОСЧ» производства «НеваРеактив» имеет узкий фракционный состав, с максимальным размером частиц не более 10 мкм. В материале не обнаружены ионы натрия в отличие от аналогичных изученных материалов. В качестве карбоната бария классификации «Ч» по результатам ICP и EDS выбран карбонат бария производства «Спектр-Хим» так как имеет высокую чистоту, а также отсутствие примесей ионов натрия;

- в качестве модификатора использовался оксид никеля (III), так как препятствовал образованию промежуточных фаз по сравнению с другими модификаторами. Оксид никеля (III) 020 имеет узкий фракционный состав, при этом по результатам EDS присутствуют небольшие примеси кремния и магния.

Установлено, что в ходе двухэтапного твердофазного синтеза при температуре более 1300 °С и выдержке более 1 ч может быть получен однофазный $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ с размером первичных частиц от 50 нм до субмикронных и размером кристаллитов от 24 до 48 нм. Синтезированные в

таких условиях образцы материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta представляют собой морфологически однородные агломерированные порошки. При этом в случае использования исходного компонента ВаСО₃ марки «ОСЧ» диапазон размеров кристаллитов сужается (24 – 36 нм). С помощью метода ПЭМ был показан завершающийся процесс фазообразования Ва(Мg_{1/3}Та_{2/3})О₃ в частицах материала, синтезированных в течение 1 ч. Показано, что при температурах от 1350 °С и времени выдержки 2,5 ч процесс фазообразования материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в частицах проходит полностью. На основании исследования структуры и состава для изготовления ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta были выбраны только однофазные синтезированные порошки.

Установлено, что для достижения добротности не менее 20000 необходимо ввести в систему оксидов Ва-Mg-Ta модификатор Ni₂O₃ сверх стехиометрии в концентрации 0,5...1 %, что обеспечит получение основной фазы Ва(Мg_{1/3}Та_{2/3})О₃ и исключит образование промежуточных фаз.

На основании представленных экспериментальных данных сформулировано первое научное положение:

1. Введение в систему оксидов Ва-Mg-Ta сверх стехиометрии модификатора Ni₂O₃ в концентрации 0,5...1% обеспечивает добротность диэлектрических резонаторов не менее 20000.

ГЛАВА 4. Технологические процессы изготовления диэлектрических резонаторов и методы измерения их параметров

В 4 главе рассматриваются технологические процессы изготовления диэлектрических резонаторов, обеспечивающие добротность не менее 20000 с высоким выходом годных и с возможностью обеспечения частот ДР до 40 ГГц. Предложен групповой метод нагрева ДР для проведения измерений ТКЧ с высокой точностью за счет центрующих элементов, установленных в измерительную камеру. Кроме этого разработчикам изделий электронной техники важно иметь возможность использовать ДР на частоты до 40 ГГц. Поэтому были исследованы технологические аспекты обеспечения высоких значений добротности ДР с высоким процентом выхода годных из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и возможностью изготовления ДР на частоты до 40 ГГц. Предложен способ изготовления составного диэлектрического резонатора для регулирования ТКЧ ДР.

4.1 Способ изготовления составного диэлектрического резонатора

Для разработчика твердотельных генераторов и фильтров СВЧ диапазона на ДР важно обеспечить термостабильность частотных характеристик всей системы. Поэтому к температурному коэффициенту частоты предъявляются особые требования. Одним из таких требований является получение заданных значений ТКЧ ДР с высокой точностью не менее $\pm 0,2$ ppm/°C. В настоящее время при использовании различных диэлектрических материалов выпускаются ДР с разбросом величины ТКЧ не менее $\pm 0,5$ ppm/°C, что не соответствует современному уровню построения и изготовления изделий электронной техники СВЧ диапазона.

Решить данную проблему методом отбора ДР в текущем производстве не представляется возможным из-за случайного характера разброса значений ТКЧ ДР, хотя некоторая часть, в количестве до нескольких процентов, может удовлетворять заданным повышенным требованиям по отклонению значений ТКЧ.

В настоящее время известны следующие способы изготовления ДР с заданными номинальным значением ТКЧ:

1) изготовление монолитного ДР из керамического диэлектрического материала одного состава с необходимыми значениями величины $TK\epsilon$ и, соответственно, обеспечивающего необходимое значение ТКЧ ДР [19]. Основными этапами данного метода являются: приготовление шихты керамического материала, приготовление пресспорошка из шихты, прессование заготовок для синтеза материала, синтез (первичная термическая обработка), формирование заготовок ДР прессованием, спекание, шлифование до заданных размеров, измерение ТКЧ [19];

2) изготовление составного диэлектрического резонатора из двух диэлектрических материалов с различными по знаку значениями $TK\epsilon$ и соответственно с различными по знаку значениями ТКЧ, составляющих частей ДР [18]. При этом суммарное значение ТКЧ ДР должно быть равно заданному значению. В этом случае схема изготовления таких ДР является следующей: выбор материалов для составляющих частей ДР, удовлетворяющих комплексу диэлектрических свойств - ϵ , $tg\delta$, $TK\epsilon$ и ряд других необходимых физико-химических свойств, расчет размеров составных частей ДР, изготовление составляющих частей с использованием керамических материалов, соединение составляющих частей ДР между собой, спекание, измерение электропараметров. Данный способ позволяет изготавливать ДР с точностью задания ТКЧ до $\sim 10^{-7}$ ppm/°C. Однако трудоемкость его оказывается слишком высокой для практического использования.

Сравнение приведенных способов изготовления ДР представлено в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Сравнение способов изготовления ДР

Способ 1 (монолитный ДР)	Способ 2 (составной ДР)
<i>Преимущества</i>	

<ul style="list-style-type: none"> – Снижение трудоемкости изготовления. – Исключение потерь добротности Q. – Долговременная стабильность рабочих характеристик. 	<ul style="list-style-type: none"> – Получение заданного набора значений величины ТКЧ, с точностью до $\sim 10^{-7}$ ppm/$^{\circ}$C.
<i>Недостатки</i>	
<ul style="list-style-type: none"> – Недостаточная точность получения заданных значений ТКЧ. – Значительный разброс величины ТКЧ в изготавливаемой партии (от $\pm 0,5$ ppm/$^{\circ}$C и более). 	<ul style="list-style-type: none"> – Повышенная трудоемкость изготовления. – Снижение надежности по сравнению с монолитной конструкцией ДР. – Снижение значений добротности Q.

Решить проблемы в значительной степени удалось способом изготовления составных монолитных ДР на основе традиционной керамической технологии, включающего возможность корректировки ТКЧ ДР в процессе их изготовления в заданных пределах [121]. Основные этапы изготовления таких ДР представлены на рис. 4.1.



Рис. 4.1. Основные этапы изготовления составных монолитных ДР

На первом технологическом этапе приготавливают пресспорошок двух керамических материалов, которые отличаются по составу для задания разных номинальных значений величины ТКЧ. Один состав имеет меньшее номинальное значение величины ТКЧ, а второй с большим относительным номинального значения величины ТКЧ ДР на равные величины составляющие не менее 2 ppm/ $^{\circ}$ C. ТКЧ составных ДР определяется по формуле (4.1):

$$\text{ТКЧ}_{\text{ДР}} = \text{ТКЧ}_1 \cdot V_1 + \text{ТКЧ}_2 \cdot V_2, \quad (4.1)$$

где $TKЧ_1$ и $TKЧ_2$ – ТКЧ составных частей ДР; V_1 и V_2 – объемные доли составных частей ДР.

В способе [121] изготовление составных монолитных ДР объемные доли их V_1 и V_2 равны между собой и соответствуют их высоте h_1 и h_2 . Следовательно, заданное значение ТКЧ изготавливаемых составных монолитных ДР определяется по формуле (4.2):

$$TKЧ_{ДР} = 0,5 \cdot (TKЧ_1 + TKЧ_2), \quad (4.2)$$

где $TKЧ_{ДР}$ – заданная величина ТКЧ ДР, ppm/°C; $TKЧ_1$ – меньшее значение ТКЧ, соответствует первому составу шихты керамического диэлектрического материала, ppm/°C; $TKЧ_2$ – большее значение ТКЧ, соответствует второму составу шихты керамического диэлектрического материала, ppm/°C.

На втором технологическом этапе осуществляется формирование заготовки диэлектрического резонатора путем прессования. Заготовка имеет заданный диаметр и состоит из двух последовательных слоев керамического диэлектрического материала одинаковой высоты h_1 рис. 4.2. Затем проводится обжиг заготовок диэлектрических резонаторов.

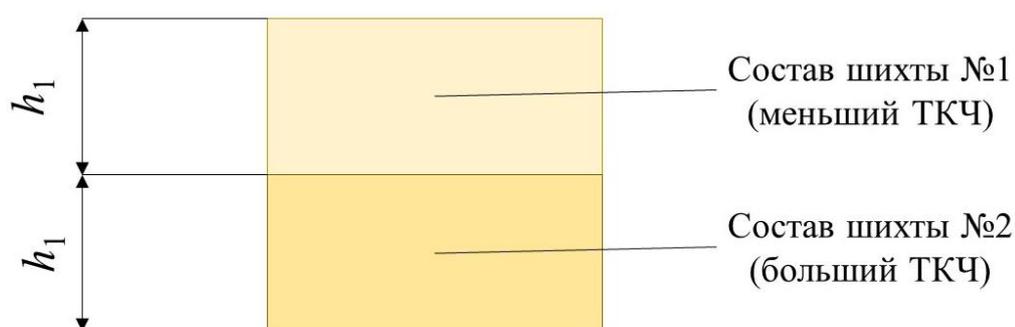


Рис. 4.2. Эскиз заготовки ДР

Далее проводится шлифование заготовок ДР по диаметру, измерение их ТКЧ и шлифование по высоте. Шлифование по высоте проводится в два этапа:

1) Если значение ТКЧ ДР больше величины заданного номинального значения, то шлифование осуществляется на глубину l_1 со стороны второго слоя с более высоким значением ТКЧ. Глубина l_1 определяется по формуле (4.3):

$$l_1 = \frac{\text{ТКЧ}_1 + \text{ТКЧ}_2 - 2 \cdot \text{ТКЧ}_{\text{заг.}}}{\text{ТКЧ}_1 - \text{ТКЧ}_{\text{заг.}}} \cdot h_2, \quad (4.3)$$

где l_1 – глубина шлифования при ТКЧ большем номинального значения, мм; $\text{ТКЧ}_{\text{заг.}}$ – величина ТКЧ заготовки ДР, ppm/°C; h_2 – высота каждого слоя заготовки ДР после спекания, мм.

Если значение ТКЧ ДР меньше величины заданного номинального значения, то шлифование осуществляется на глубину l_2 со стороны первого слоя. Глубина l_1 определяется по формуле (4.4):

$$l_2 = \frac{\text{ТКЧ}_1 + \text{ТКЧ}_2 - 2 \cdot \text{ТКЧ}_{\text{заг.}}}{\text{ТКЧ}_2 - \text{ТКЧ}_{\text{заг.}}} \cdot h_2, \quad (4.4)$$

где l_2 – глубина шлифования при ТКЧ меньшем номинального значения, мм.

При формировании заготовок ДР закладывается необходимый и одинаковый, по величине, припуск на величину h_2 каждого слоя заготовки, обеспечивающий достаточную величину шлифования по h_2 для компенсации ухода значений ТКЧ ДР от заданных значений и обеспечения размера по высоте ДР и его рабочей частоты.

2) Проводится шлифование с двух противоположных сторон на глубину l_3 до необходимой высоты резонатора.

Для практической реализации данного метода изготовления и производства с меньшим, чем $\pm 0,5$ ppm/°C разбросом от заданных значений ТКЧ необходимо, чтобы точность измерения ТКЧ ДР составляла порядка $\pm 0,1$ ppm/°C. Производительность трудоемких измерений значений ТКЧ, из-за процессов нагрева-охлаждения, в ходе измерений, была низкой не более 2 шт/ч. В настоящей работе более высокая производительной измерений значений ТКЧ ДР обеспечена использованием измерительных стендов на базе векторного анализатора цепей и многоместного блока измерительных ячеек, позволяющих измерять не более 16 шт/ч.

Указанная точность измерений значений ТКЧ оценена при трехкратном измерении ТКЧ в партии ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в количестве 8 шт. Полученные данные представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Экспериментальные данные

№	F, МГц	ТКЧ, ppm/°C			
		1	2	3	Разница
1	9090	4,6	4,5	4,6	±0,1
2	9121	4,8	4,9	4,9	±0,1
3	9101	5,0	5,0	5,0	0
4	9174	5,5	5,5	5,4	±0,1
5	9179	5,7	5,8	5,6	±0,1
6	9156	5,0	5,0	5,0	0
7	9172	4,8	4,8	4,8	0
8	9188	5,7	5,7	5,7	0

Как видно из табл. 4.2 разброс значений ТКЧ ДР между разными измерениями одного и того же ДР не превышает ±0,1 ppm/°C.

Другой проблемой в реализации данного метода изготовления ДР является не совсем точная расчетная величина глубины шлифования для корректировки отклонения ТКЧ от заданной величины. Это связано с тем, что после обжига точные значения ТКЧ₁ и ТКЧ₂ неизвестны. Следует предположить, что разброс их значений составит порядка ±0,5 ppm/°C, как из стандартных ДР, изготовленных из шихты №1 и №2.

В связи с этим производили шлифование по высоте в три этапа:

- 1) Шлифование на половину величины l_1 и l_2 с последующим измерением ТКЧ ДР.
- 2) Следующее шлифование на величину l_3 и l_4 для полной компенсации ухода ТКЧ от заданного значения. Определяются величины l_3 и l_4 формулой (4.5) и (4.6), соответственно:

$$l_3 = \frac{(\text{ТКЧ}_{\text{заг.1}} - \text{ТКЧ}_{\text{ДР}}) \cdot 0,5 \cdot l_1}{(\text{ТКЧ}_{\text{заг.}} - \text{ТКЧ}_{\text{заг.1}})}, \text{ мм} \quad (4.5)$$

$$l_4 = \frac{(\text{ТКЧ}_{\text{ДР}} - \text{ТКЧ}_{\text{заг.1}}) \cdot 0,5 \cdot l_2}{(\text{ТКЧ}_{\text{заг.1}} - \text{ТКЧ}_{\text{заг.}})}, \text{ мм} \quad (4.6)$$

где $\text{ТКЧ}_{\text{заг.1}}$ – величина $\text{ТКЧ}_{\text{заг.}}$ после её шлифования на величину $0,5 \cdot l_1$ или $0,5 \cdot l_2$.

3) Шлифование до заданных размеров по высоте равномерно с двух сторон.

При изготовлении достаточно больших партий таких ДР, а также периодичном их изготовлении целесообразно иметь зависимость величины компенсации $\text{ТКЧ}_{\text{ДР}}$ от величины сошлифовки по высоте h , для конкретных значений h_2 , $\text{ТКЧ}_{\text{ДР}}$, ТКЧ_1 , ТКЧ_2 для разных значений $\text{ТКЧ}_{\text{заг.}}$.

Например, для $h_2 = 2,4$ мм, $\text{ТКЧ}_{\text{ДР}} = 3,0$ ppm/°C, $\text{ТКЧ}_1 = 0$ ppm/°C, $\text{ТКЧ}_2 = 6,0$ ppm/°C и $\text{ТКЧ}_{\text{заг.}} = 3,1; 3,2; 3,3; 3,4; 3,5$ ppm/°C указанная зависимость имеет вид, представленный на рис.4.3.

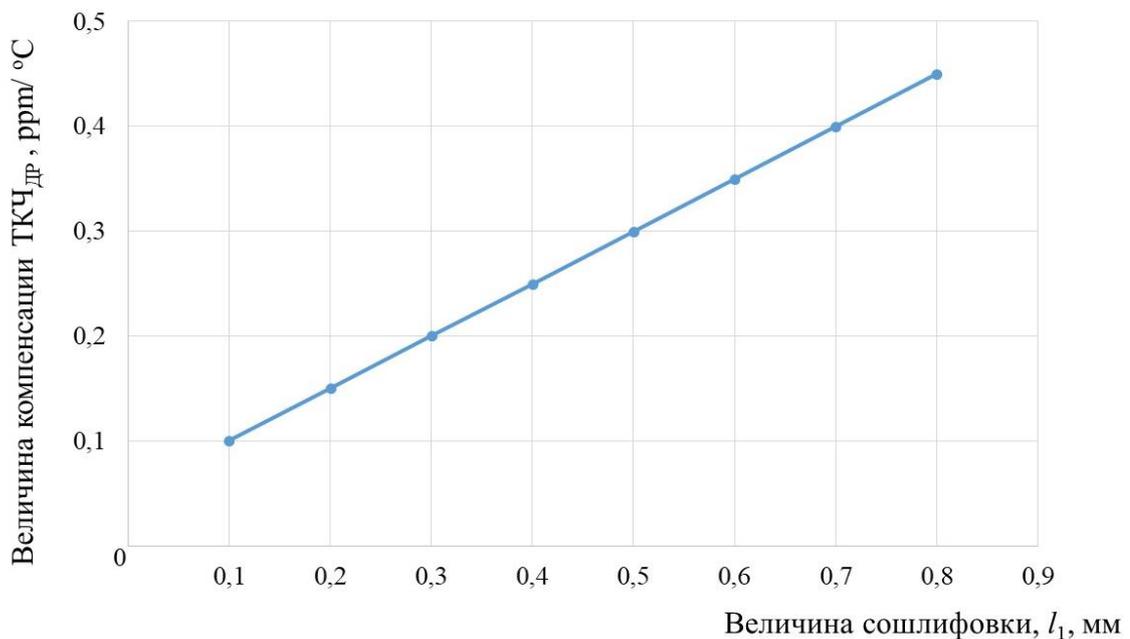


Рис.4.3 Зависимость величины компенсации $\text{ТКЧ}_{\text{ДР}}$ от величины сошлифовки.

Такая зависимость позволяет более оперативно определять необходимую величину сошлифовки l_1 для компенсации ухода $\text{ТКЧ}_{\text{заг.}}$ от заданного значения.

Метод изготовления заготовок ДР опробован для изготовления партий ДР в количестве 10 шт. и более. При этом разброс значений ТКЧ ДР от заданных значений не превышает величину $\pm 0,2$ ppm/°C. Метод изготовления ДР позволяет повысить точность получения значения ТКЧ, снизить разброс и добиться увеличения процента выхода годных без снижения добротности. Метод изготовления заготовок ДР обладает следующими преимуществами, а именно:

- 1) Конструкция ДР является одновременно составной и монолитной, из двух отдельных слоев с различными значениями ТКЧ.
- 2) Наличие возможности корректировки величины ТКЧ заготовки ДР в процессе ее изготовления.

Таким образом, представленный способ может быть использован при необходимости обеспечения точных значений ТКЧ с отклонением не более $\pm 0,2$ ppm/°C.

4.2 Групповой метод нагрева ДР для проведения измерений ТКЧ с высокой производительностью и точностью

На основе диэлектрических резонаторов создан широкий спектр изделий электронной техники СВЧ диапазона. В связи с этим возросла потребность в ДР, что потребовало организации серийного производства ДР в отечественных организациях [19], а значит требуется увеличение производительности методов измерения.

4.2.1 Устройства для измерения температурного коэффициента частоты диэлектрического резонатора

Организация серийного производства ДР потребовала создания контрольно-измерительного оборудования с высокой производительностью и точностью измерений, одновременно.

В настоящее время известны измерительные устройства, в основном зарубежного производства, для измерения температурного коэффициента частоты (ТКЧ) диэлектрического резонатора [119, 120].

Устройство [119] содержит установленные горизонтально по одной оси катушки возбуждения, через которые проходит исследуемый образец, и постоянные магниты, создающие подмагничивающее поле в исследуемом образце. В котором, с целью использования магнитострикционного резонатора по новому назначению, а именно для измерения температурного коэффициента частоты образцов из ферроматериала, катушки возбуждения установлены в двух корпусах из диэлектрического материала, расположенных на основании последовательно и на определенном расстоянии, при этом одна из катушек возбуждения подключена к генератору звуковой частоты и частотомеру, а другая – к осциллографу, регистрирующему резонанс, постоянные магниты установлены у наружных торцов корпусов [119].

В [119] представлено устройство для измерения температурного коэффициента частоты цилиндрического диэлектрического резонатора, содержащее измерительную камеру. В измерительной камере расположены диэлектрическая подставка с низкими диэлектрическими потерями для расположения на ее лицевой стороне измеряемого цилиндрического диэлектрического резонатора, при этом диэлектрическая подставка и цилиндрический диэлектрический резонатор расположены по центру измерительной камеры [119].

Существует устройство [120] для измерения температурного коэффициента частоты цилиндрического диэлектрического резонатора, содержащее измерительную камеру с вводом и выводом сигнала СВЧ. В измерительной камере расположены диэлектрическая подставка с низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta$) для расположения на ее лицевой стороне измеряемого цилиндрического диэлектрического резонатора, элементы связи цилиндрического диэлектрического резонатора с вводом и выводом сигнала СВЧ, при этом диэлектрическая подставка и цилиндрический диэлектрический резонатор расположены соосно относительно центральной вертикальной оси измерительной камеры. Измерительный блок СВЧ состоит из генератора, анализатора сигналов, частотомера, вольтметра, термопары,

последняя расположена на внешней стороне измерительной камеры, при этом элементы измерительной камеры и измерительного блока СВЧ соединены электрически согласно электрической схеме устройства. Измерительная камера расположена в термостате с заданной температурой термостатирования [120].

Рассмотренные устройства [119-120] для измерения температурного коэффициента частоты отличаются высокой точностью, но имеют низкую производительность, из-за измерений за один цикл, который является достаточно длительным, для одного диэлектрического резонатора. В связи с этим производители выпускают ДР с усредненным значением ТКЧ. Внутри партии ДР существует разброс $\pm 0,5$; $\pm 1,0$; $\pm 2,0$ ppm/°C от номинальных значений, что является проблемой для последующего применения таких ДР [121].

4.2.2 Метод группового нагрева ДР и измерения ТКЧ

При создании и последующем производстве изделий на ДР с повышенным уровнем термостабильности, особенно специального назначения, необходим точный подбор величины ТКЧ с целью компенсации ухода рабочей частоты из-за влияния других элементов устройства. Поэтому важно знать ТКЧ каждого ДР используемого в конкретном устройстве. При серийном производстве диэлектрических резонаторов, для увеличения производительности при измерении температурного коэффициента частоты ДР, необходимо совершенствование метода измерения.

В устройстве для измерения [121], представленном на рис. 4.4 используемом для измерения температурного коэффициента частоты ДР, содержится измерительная камера с вводом и выводом сигнала СВЧ. В камере расположены: диэлектрическая пластина с низкими диэлектрическими потерями, используемая для расположения на ее лицевой стороне измеряемого диэлектрического резонатора и элементы связи ДР с вводом и выводом сигнала СВЧ, измерительный блок СВЧ в составе: генератора, анализатора сигналов, частотомера, вольтметра, термопары, которая расположена на

внешней стороне измерительной камеры. При этом диэлектрическая пластина и измеряемый диэлектрический резонатор расположены соосно относительно центральной вертикальной оси измерительной камеры. Элементы измерительной камеры и измерительного блока СВЧ соединены электрически согласно электрической схеме устройства рис. 4.5, измерительная камера расположена в термостате с заданной температурой термостатирования.

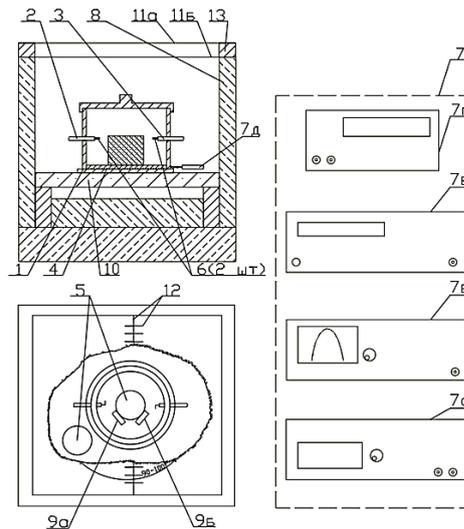


Рис.4.4 Устройство для измерения температурного коэффициента частоты ДР: -измерительная камера – 1 с вводом и выводом сигнала СВЧ – 2, 3 соответственно;-диэлектрическая пластина – 4; -по меньшей мере, один диэлектрический резонатор – 5; -элементы связи – 6; измерительный блок СВЧ – 7 (а, б, в, г, д) в составе: генератора, анализатора сигналов, частотомера, вольтметра, термодпары соответственно; термостат – 8; центрирующий элемент – 9 (а, б) в виде двух одинаковых прямоугольных пластин; -нагревательный элемент термостата в виде термостола–10; -съемная крышка, представляющая собой два слоя прозрачного, гибкого материала 11 (а, б);-разрезы – 12 в каждом слое съемной крышки;-рамка – 13 для крепления двух слоев прозрачного, гибкого материала съемной крышки; пинцет – для подачи диэлектрического резонатора.

Отличие рассматриваемого устройства [121], представленного на рис. 4.4 и 4.5, от известных ранее [119, 120] состоит в том, что:

1) измерительная камера дополнительно содержит центрирующий элемент выполненный в виде двух одинаковых прямоугольных пластин определенного размера из материала с малыми диэлектрическими потерями и малой относительной диэлектрической проницаемостью, которые расположены под углом 90-100 градусов друг к другу и закреплены, на лицевой стороне диэлектрической пластины, симметрично относительно центральной вертикальной оси измерительной камеры, на расстоянии от неё (вертикальной оси) равном радиусу ДР;

2) нагревательный элемент термостата выполнен в виде термостола, с размером рабочей поверхности, обеспечивающей расположение измерительной камеры по центру термостола и партии ДР, подлежащих измерению;

3) верхняя стенка термостата выполнена в виде съемной крышки, представляющей собой два слоя прозрачного, гибкого, плёночного материала, размерами соизмеримыми с внешними размерами сечения продольно-горизонтальной плоскости термостата;

4) каждый упомянутый слой имеет разрезы, один из которых, первый выполнен сплошным, по середине слоя, параллельно горизонтальной плоскости термостола, соосно относительно центральной вертикальной оси измерительной камеры, длиной соизмеримой с размером внутреннего размера сечения продольно горизонтальной плоскости термостата, другие перпендикулярно первому и равномерно пересекают последний по всей его длине;

5) при этом упомянутые слои расположены между собой параллельно, на некотором расстоянии друг от друга и закреплены посредством рамки с внешним и внутренним размерами сечения продольно-горизонтальной плоскости соизмеримыми с внешним и внутренним размерами сечения продольно-горизонтальной плоскости термостата соответственно;

б) при этом расположение съемной крышки и термостата в термостате выполнено с обеспечением подачи через упомянутые разрезы в слоях съемной крышки диэлектрического резонатора с термостола в измерительную камеру.

7) термостат расположен с наклоном под углом в пределах 5-10 градусов относительно горизонтальной оси измерительной камеры в направлении диэлектрического резонатора и центрующих элементов.

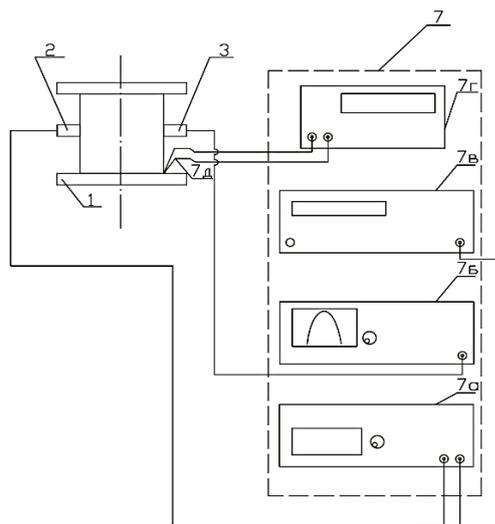


Рис. 4.5 Электрическая схема устройства, где: нумерация позиций соответствует нумерации указанной на рис. 4.4.

Первостепенное отличие представленного метода от рассмотренных [119, 120] заключается в наличии в измерительной камере дополнительного центрующего элемента, который обеспечивает значительное повышение точности позиционирования ДР в измерительной камере относительно центра. Центрующие элементы обеспечивают измерения ТКЧ партии ДР в едином цикле при сохранении точности измерения. Таким образом обеспечивается идентичность положения, в измерительной камере, одного и того же диэлектрического резонатора в режиме поставил-снял-поставил. Одновременно с этим проводится поочередное измерение резонансной частоты партии ДР при комнатной температуре и при температуре статирования в одном едином рабочем цикле без нарушения теплоизоляции термостата и в результате обеспечивается значительное повышение производительности измерения ТКЧ при сохранении точности.

Ключевым моментом группового метода нагрева ДР для измерений ТКЧ является точность установки ДР в центр измерительной камеры для соблюдения точности измерений. Проведено исследование и предложена форма центрующего элемента (ЦЭ) рис. 4.6, который устанавливается в измерительную камеру и обеспечивает необходимую точность измерений.

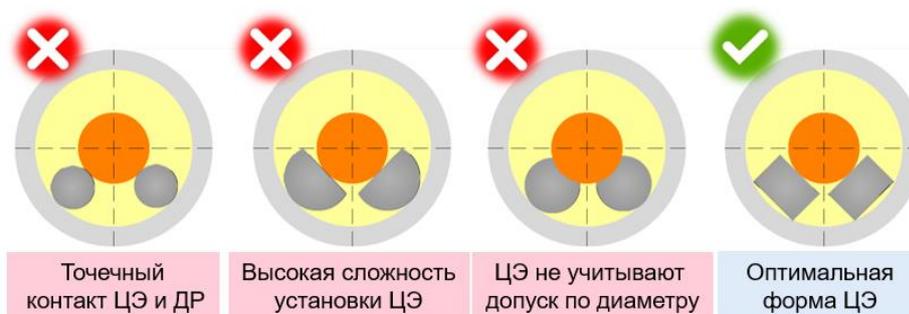


Рис. 4.6. Конструкция измерительной камеры для обеспечения точности при групповом методе нагрева и измерений ТКЧ ДР

Центрующий элемент изготавливается из кварцевого материала, который практически не вносит погрешность в проведение измерений.

4.2.3 Метод измерения температурного коэффициента частоты диэлектрических резонаторов

Согласно рис.4.4 в термостат 8, на рабочую поверхность термостола 10 размером 80×80 мм располагается измерительная камера 1 с вводом и выводом сигнала СВЧ 2, 3 соответственно по центру термостола и партия отдельных диэлектрических резонаторов 5 в количестве 10 штук.

Далее в измерительную камеру 1, в центре лицевой стороны диэлектрической пластины 4 располагают поочерёдно, подлежащие измерению диэлектрические резонаторы 5, расположенной на термостоле 10.

Осуществляют процесс измерения резонансной частоты всех диэлектрических резонаторов 5 поэтапно в двух температурных режимах в одном-едином рабочем цикле и в одной измерительной камере:

- на первом этапе – при комнатной температуре $+25\pm 5$ °С;
- на втором этапе – при температуре статирования $+ 60-70$ °С.

При этом, подача очередного диэлектрического резонатора 5 выполнено посредством пинцета через разрезы 12 в прозрачных, гибких слоях 11 съемной крышки. Измерения резонансной частоты каждого из упомянутых диэлектрических резонаторов осуществляется следующими операциями:

На ввод 2 измерительной камеры 1 подают сигнал СВЧ от генератора измерительного блока СВЧ 7 (а), частотой соответствующей частоте диэлектрического резонатора.

С выхода 3 измерительной камеры 1 сигнал СВЧ поступает на анализатор сигналов 7 (б), одновременно с генератора СВЧ 7 (а) сигнал СВЧ поступает на частотомер 7 (в).

Далее синхронно изменяя частоту генератора СВЧ 7 (а) и анализатора сигналов 7 (б), достигают совпадения их частот с частотой диэлектрического резонатора и формирования на экране последнего изображения резонансной кривой диэлектрического резонатора 5, максимум которой (кривой) соответствует его резонансной частоте F_1 при комнатной температуре – T_1 и F_2 при нагреве до температуры $60 \pm 5^\circ\text{C}$ – T_2 .

Затем осуществляют расчет температурного коэффициента частоты по формуле (4.7):

$$\text{ТКЧ} = F_2 - F_1 / F_1 \times (T_2 - T_1) \quad (4.7)$$

Устройство измерения температурного коэффициента частоты диэлектрических резонаторов, обладает производительностью примерно в 6,5 раз большей по сравнению с аналогичными [119,120] при для партии ДР в количестве 10 шт. при сохранении точности измерения [23]. Производительность устройства увеличивается по мере увеличения партии измеряемых диэлектрических резонаторов.

Таким образом, создан оригинальный метод группового нагрева ДР и измерения ТКЧ диэлектрического резонатора, который обеспечивает высокую производительность и точность измерений за счет центрующих элементов, установленных в измерительную камеру. Возможно проводить измерения ТКЧ с производительностью в 6,5 раз большей по сравнению с аналогичными

устройствами, для партии в количестве 10 шт. при сохранении точности измерений составляющую $\pm 12\%$. Уникальность разработанного устройства подтверждается патентом РФ на изобретение №2785077, опубликованный 02 декабря 2022 г.

4.3 Технологические аспекты изготовления ДР на частоты до 40 ГГц

Резонансная частота ДР зависит от диэлектрической проницаемости материала, из которого он был изготовлен и его геометрических размеров. Соответственно изменение размеров ДР влияет на его резонансную частоту. Поэтому технология изготовления ДР предъявляет высокие требования к точности механической обработки и качеству поверхности диэлектрических резонаторов, что приводит к возрастанию значимости шлифовки. Бесцентровая шлифовка дисковых ДР может обеспечить минимальный диаметр заготовки ~ 3 мм. При диаметре ДР 3 мм и выполнении соотношения диаметра к высоте в пределах 1,5-2 максимальная резонансная частота ДР не будет превышать ~ 25 ГГц. Особенности технологии механической обработки дисковых ДР, по диаметру, не обеспечивает изготовление заготовки ДР меньше 3 мм, что ограничивает частотный диапазон.

4.3.1 Технология изготовления заготовки ДР в виде цилиндрического стержня

Операция механической обработки, которая применяется в классической технологии изготовления ДР, описана во 2 главе, однако в данном разделе более подробно излагается операция бесцентрового шлифования по диаметру заготовки ДР.

Бесцентровым шлифованием обрабатывают диэлектрические резонаторы по диаметру рис. 4.7 групповым методом. Для этого отдельные дисковые ДР склеивают, специальным раствором клея, между собой в стержень длиной до ~ 100 мм. При бесцентровом шлифовании обрабатываемый стержень, склеенный из отдельных ДР, проходит между двумя вращающимися кругами – ведущим, который вращается с меньшей скоростью, и шлифующим (рабочим), который вращается с большой

скоростью, достаточной для шлифования [114]. Во избежание сколов и брака образец обрабатывают с малой подачей, постепенно уменьшая расстояние между шлифующими кругами до достижения нужного диаметра. Полученный, после бесцентрового шлифования, стержень необходимого диаметра передают на операцию разделения (расклеивания) на отдельные заготовки ДР. Затем, заготовки ДР, передают на операцию плоской шлифовки для получения заданной необходимой высоты, для этого используют станки с прямоугольным столом и кругом, работающим периферией или торцом. Шлифование по плоскости необходимо для механической обработки диэлектрических резонаторов по высоте и для сглаживания сколов.

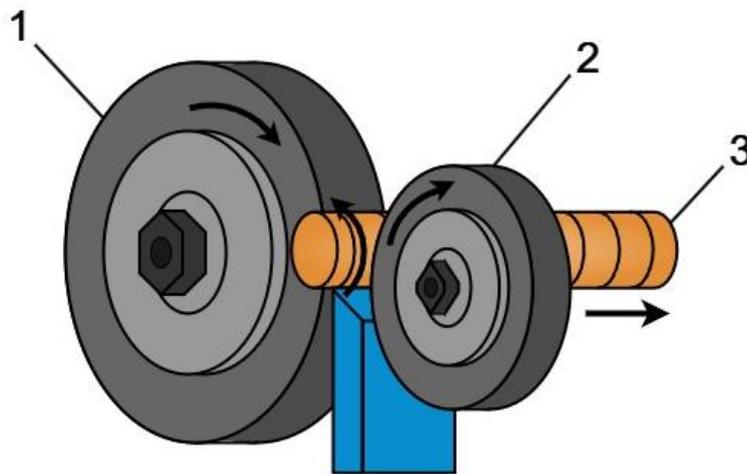
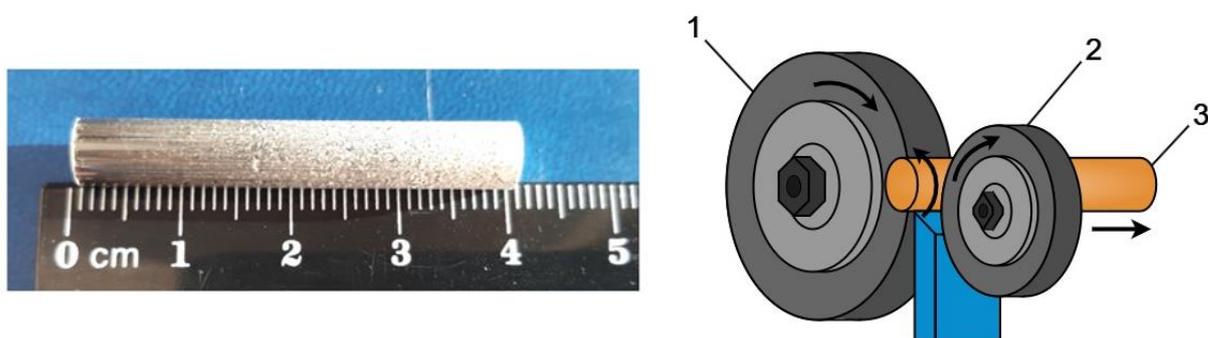


Рис. 4.7. Бесцентровое шлифование: 1. – шлифующий круг; 2. – подающий круг; 3. – склеенные между собой заготовки ДР.

Формование заготовок ДР в виде отдельных цилиндров и последующего бесцентровому шлифованию стержня, склеенного из отдельных заготовок ДР, имеет ограничения по получению значений диаметров меньше 3 мм. Данная особенность бесцентрового шлифования связана с тем, что клеевой шов, между отдельными дисковыми ДР, из-за малой адгезии не выдерживает оказываемую нагрузку при механической обработке диаметра меньше 3 мм и заготовки ДР разъединяются между собой. Данная особенность операции шлифовки по диаметру ДР ограничивает получаемую частоту ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta до ~25 ГГц.

В связи с особенностями бесцентрового шлифования, при изготовлении миниатюрных ДР для обеспечения частот выше 25 ГГц, предложен технологический процесс изготовления заготовок ДР в виде цилиндрического стержня. Технологический процесс заключается в изготовлении, вместо отдельных цилиндрических резонаторов высотой до $4,5 \div 5$ мм, единого цилиндрического стержня, определенного диаметра, высотой до 50 мм рис.4.8 (а). Технологический процесс формования заготовок ДР в виде цилиндрического стержня позволяет обеспечить бесцентровое шлифование рис.4.8 (б) до значений диаметра ДР $\sim 1,1 \div 3$ мм. После обработки по диаметру заготовку в виде цилиндрического стержня передают на операцию резки, при помощи алмазных отрезных дисков, на отдельные миниатюрные цилиндрические диэлектрические резонаторы высоты $\sim 0,5 \div 2$ мм.



а)

б)

Рис.4.8 а) заготовка ДР в виде стержня после формования; б) бесцентровое шлифование: 1. – шлифующий круг; 2. – подающий круг; 3. – заготовка ДР в виде цилиндрического стержня.

При резке обработанного цилиндрического стержня диаметром менее 3 мм на отдельные миниатюрные дисковые ДР возникают нюансы резки алмазным отрезным диском рис. 4.9.

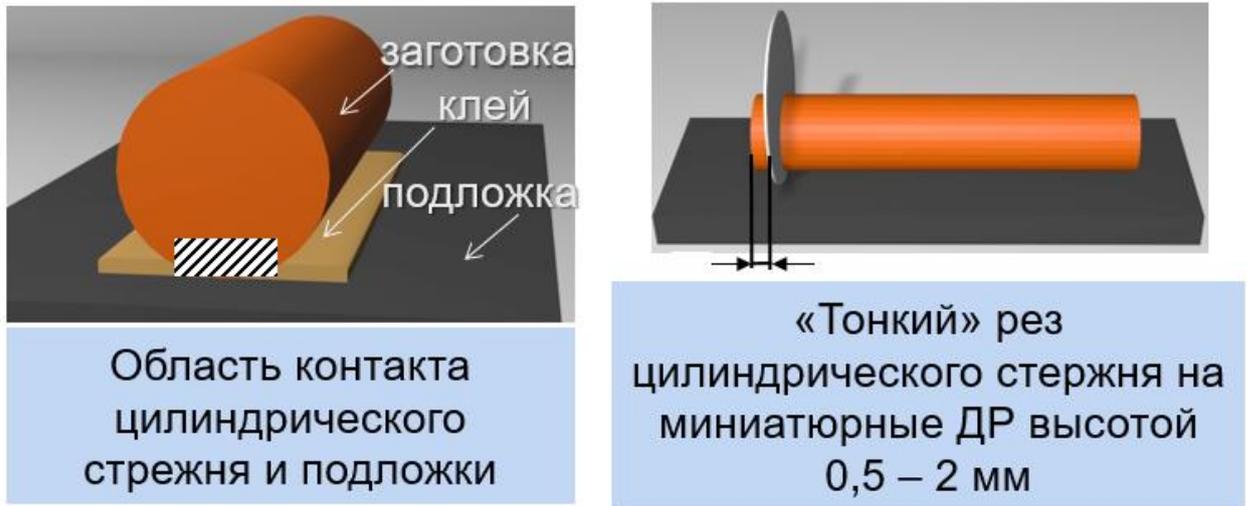


Рис. 4.9. Технологические особенности реза алмазным отрезным диском цилиндрического стержня на миниатюрные ДР

Цилиндрический стержень при приклеивании имеет малую область контакта с подложкой, а учитывая толщину реза от 0,5 до 2 мм высока вероятность образования сколов на ДР, которые отрицательно влияют на добротность. Поэтому проведено исследование влияния скорости вращения диска и скорости подачи диска в заготовку. Определен режим реза алмазным отрезным диском обеспечивающий высокое качество поверхности резонатора рис. 4.10.

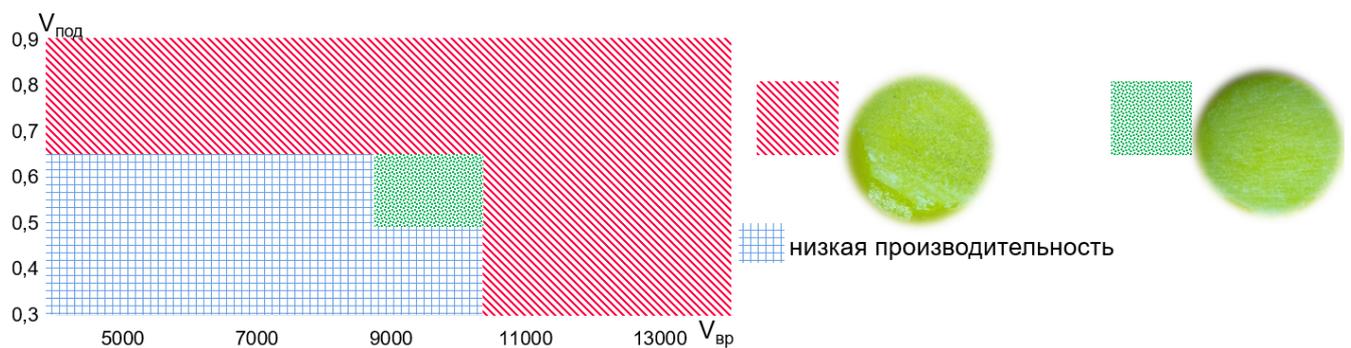


Рис. 4.10 Режимы реза алмазным отрезным диском

Предложено проводить технологическую операцию реза цилиндрического стержня на миниатюрные ДР на установке резки алмазным диском - АДТ 7124. Стандартный размер диска составляет 111,7x0,3x88,8 мм, а размер зерна синтетического алмаза 35 мкм. Необходимое качество реза обеспечивается скоростью вращения в диапазоне 9000-10500 об/мин и скоростью подачи диска в заготовку в диапазоне 0,5-0,65 мм/с.

Таким образом, технологический процесс формования заготовок ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в виде цилиндрического стержня позволяет их механически обрабатывать до получения значений диаметра $1 \div 3$ мм. Согласно формуле (4.1) [19] можно рассчитать рабочую частоту ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, например, для диаметра 1,5 мм и высотой 0,9 мм:

$$f = \frac{233}{\sqrt{\varepsilon} * V^{1/3}} = \frac{233}{\sqrt{\varepsilon} * (\pi * r^2 * h)^{1/3}} = \frac{233}{\sqrt{24} * (3,14 * (\frac{1,5}{2})^2 * 0,9)^{1/3}} \sim 40 \text{ ГГц, (4.1)}$$

По технологии формования дисковых заготовок ДР и последующей операции бесцентрового шлифования получение геометрических размеров \varnothing 1,5 мм и h 0,9 мм не представляется возможным, а значит и обеспечение рабочей частоты в 40 ГГц. Предложенный технологический процесс формования заготовок ДР в виде цилиндрического стержня, который позволяет операцией бесцентрового шлифования обеспечить значения диаметра $1 \div 3$ мм и, соответственно, рабочие частоты ДР 30 – 40 ГГц. Кроме этого исключаются операции склейки в столб отдельных ДР, их разъединения и чистки от клея. Вместо трех операций выполняется одна операция – резка стержня на отдельные миниатюрные дисковые ДР после шлифовки по диаметру, что позволяет сократить трудоемкость в 2,3 раза: с 7,5 ч до 3,2 ч на механическую обработку ДР при расчете на 100 шт.

4.3.2 Повышение стабильности достижения добротности ДР не менее 20000

В 3 главе представлена информация о создании условий для образования основной фазы Ва(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃, без промежуточных фаз, которые обеспечили достижение добротности ДР не менее 20000. Однако выход годных составлял не более 30%. Проведено исследование технологических процессов изготовления ДР для повышения выхода годных в два раза по критерию качества добротность ДР не менее 20000.

В 3 главе представлена информация о том, что имеющиеся на отечественном рынке исходные компоненты карбоната бария, оксида магния,

оксида тантала имеют разный способ получения, морфологию зерен, содержание основного компонента, удельную поверхность. Данный фактор необходимо учитывать и провести дополнительную работу с исходными компонентами для обеспечения необходимой степени измельчения и усреднению шихты. На рис. 4.11 представлена информация о степени влияния режимов помола и типа мельницы на средний размер частиц шихты. Процесса помола на планетарной мельнице обладает высокой интенсивностью. Помол на вибрационной мельнице напротив обладает малой интенсивностью и больше подходит для перемешивания. Помол на валковой мельнице обеспечивает плавное и равномерное усреднение гранулометрического состава шихты.

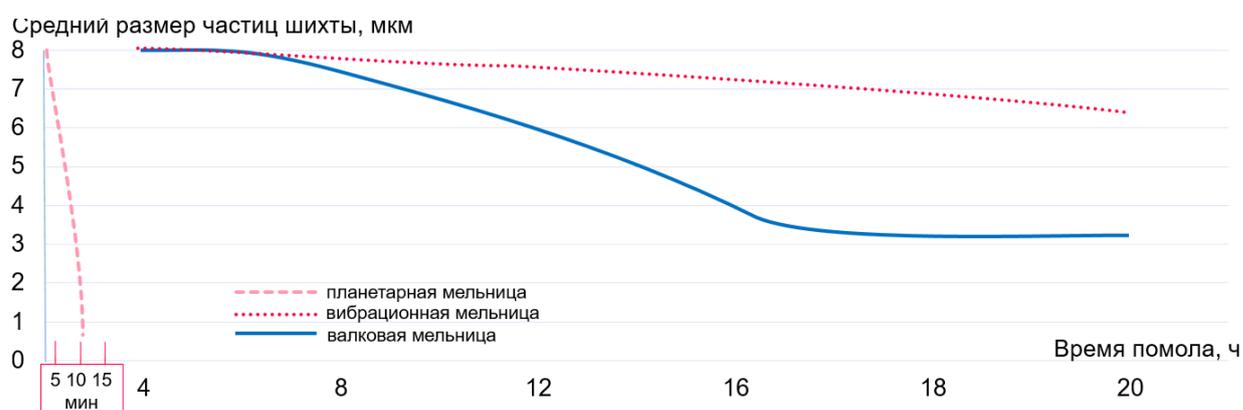
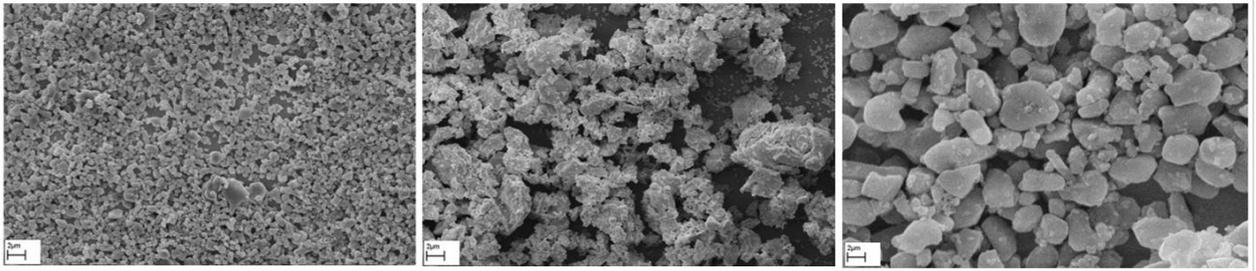


Рис. 4.11. Результаты исследования зависимости гранулометрического состава материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta от времени и вида помола исходных компонентов.

Помол на планетарной мельнице рис.4.12 (а) имеет высокую энергию помола и формирует частицы со средним размером 1 мкм, которые в процессе добавления временного технологического связующего будут образовывать крупные конгломераты, которые обладают низкой реакционной способностью при спекании. А грубый гранулометрический состав, полученный после помола на вибрационной мельнице рис.4.12 (б) будет отрицательно влиять на спекание из-за малой границы контакта между крупными частицами. Помол в валковой мельнице рис.4.12 (в) обеспечил бимодальное распределение гранулометрического состава с двумя фракциями – 3 мкм и 1 мкм, что

вероятно, положительно скажется на плотности керамики при спекании, так как мелкая фракция будет заполнять пустоты между более крупными частицами.



а)

б)

в)

Рис. 4.12 Изображение структуры материала после технологического процесса помола: а) планетарная мельница, б) вибрационная мельница, в) валковая мельница. Изображения исходных компонентов после помола на разных типах мельниц, полученные с помощью СЭМ типа JEOL JSM 6390. Увеличение – 8 КХ.

Плотность заготовки ДР из материала в системе оксидов Ва-Мг-Та после термической обработки (обжига) в значительной степени влияет на значения добротности. Проведено исследование влияния гранулометрического состава и температуры спекания на плотность материала в системе оксидов Ва-Мг-Та рис. 4.13.

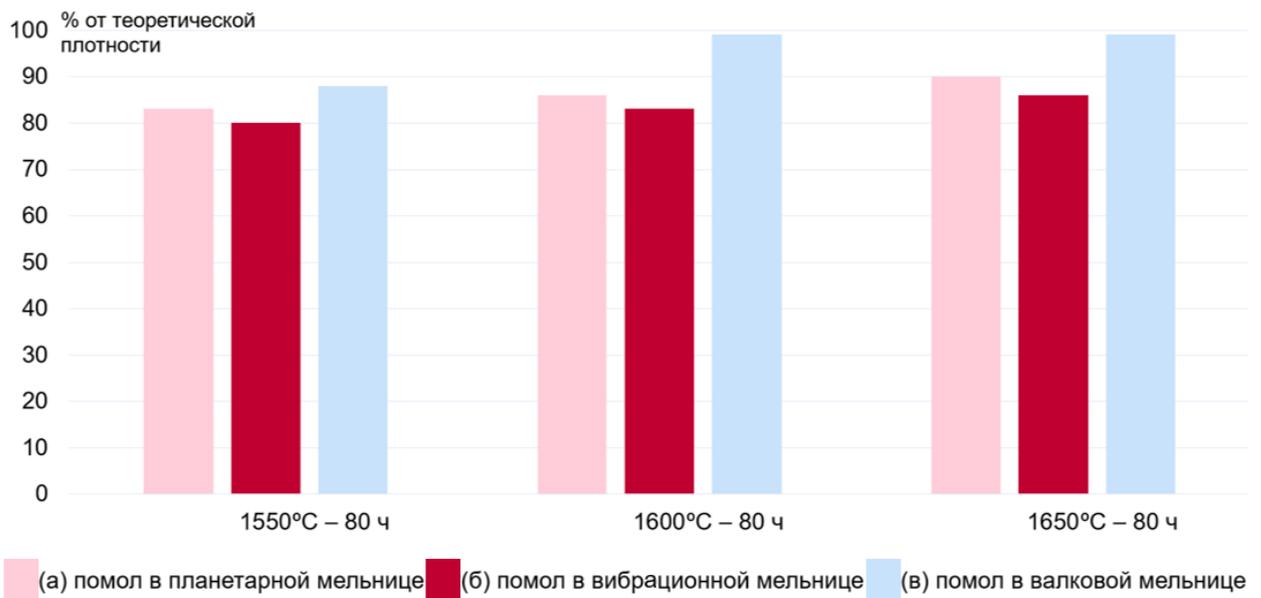


Рис. 4.13 Исследование влияния гранулометрического состава и температуры спекания на плотность материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

Исходя из полученных данных, в дальнейшем будет использоваться помол исходных компонентов на валковой мельнице.

В литературных источниках сообщается [122] о том, что для получения максимальной теоретической плотности $\sim 7,5$ г/см³ заготовок ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta необходима длительная выдержка $\sim 60\div 80$ ч, что подтвердилось экспериментом. Время выдержки 80 часов, которое достигается за несколько циклов, вероятно, является причиной низкого процента выхода годных. Поэтому проведено исследование технологического процесса формования заготовок ДР, благодаря которому возможно значительно увеличить начальную плотность заготовки и сократить время спекания.

Стандартно используется полусухое прессование и последующее спекание происходит с длительной выдержкой (80 ч) в несколько циклов. Для увеличения плотности заготовки перед термической обработкой материал в системе оксидов Ва-Mg-Ta предложено формировать в два этапа. Технологический процесс изготовления диэлектрического резонатора из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta, заключается в приготовлении шихты заданного керамического диэлектрического материала, приготовления прессопорошка путем смешивания шихты со связкой, предварительное формирование заготовки в виде цилиндрического стержня или цилиндров из пресспорошка методом одноосного полусухого одностороннего прессования, уплотнение заготовки диэлектрического резонатора в виде стержня или цилиндров методом гидростатического прессования, спекания и последующей механической обработкой. Более подробно способ формования заготовки ДР выглядит следующим образом:

- 1) формирование заготовки диэлектрического резонатора одноосным полусухим односторонним прессованием из пресспорошка, с удельным давлением 35 ± 5 МПа;

2) помещение заготовок диэлектрических резонаторов в инертную, по отношению к заготовкам, резиновую оболочку и обеспечивающую герметизацию внутри оболочки;

3) уплотнение путем объёмного гидростатического прессования заготовок диэлектрических резонаторов с удельным давлением 150-180 МПа;

Первый этап метода заключается в формировании заготовок диэлектрического резонатора СВЧ из керамического материала при помощи одноосного прессования. Второй этап заключается в гидростатическом прессовании сформированных на первом этапе заготовок диэлектрического резонатора СВЧ. Таким методом формирования, предварительно, перед обжигом обеспечивается более высокая плотность заготовки, что в свою очередь снижает температуру обжига и уменьшает время выдержки при обжиге, а также повышает добротность диэлектрического резонатора СВЧ.

Исследовано и определено необходимое усилие при гидростатическом прессовании заготовок ДР для их предварительного уплотнения и получения высоких значений добротности рис. 4.14.

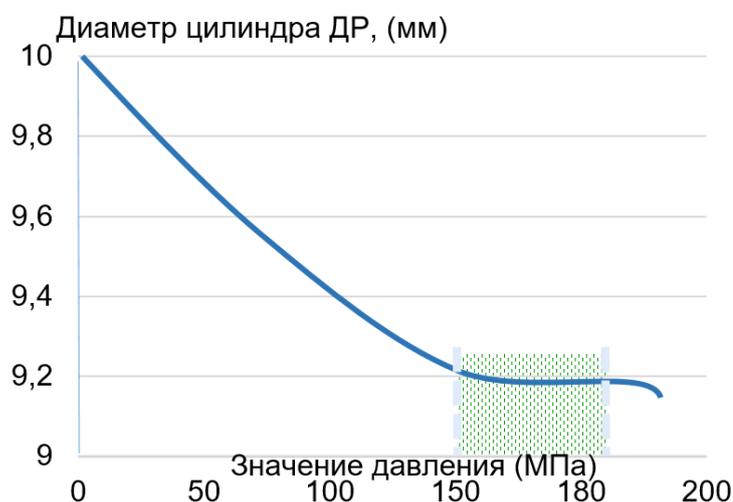


Рис. 4.14. Исследование влияния усилия давления гидростатического прессования на диаметр заготовки ДР..

Установлено, что усилие давления г/п 150-180 МПа обеспечивает уменьшение диаметра заготовки ДР на 8%, что свидетельствует о значительном уплотнении перед термической обработкой.

Эффективность двухстадийного уплотнения диэлектрических резонаторов перед спеканием подтверждает исследование влияния режима термической обработки на добротность ДР рис. 4.15.

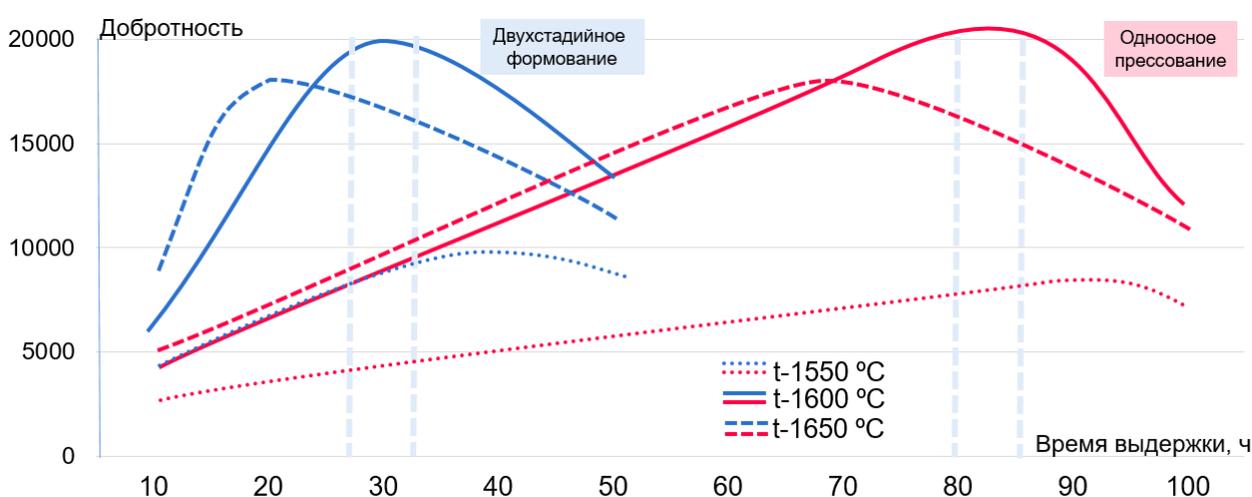


Рис. 4.15. Исследование влияния метода формования на режим термической обработки и добротность диэлектрических резонаторов из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

Как видно из рис.4.15 температуры спекания 1550 °C недостаточно для обеспечения теоретической плотности керамики вне зависимости от способа формования, что отрицательно влияет на добротность. При температуре спекания 1650 °C теоретическая плотность керамики достигается быстрее, но необходимая структура зерен не формируется и значения добротности меньше 20000. Наиболее подходящей температурой спекания является температура 1600 °C, а двухстадийный процесс уплотнения заготовки, обеспечил сокращение времени выдержки более чем в 2,5 раза и обеспечил добротность не менее 20000.

Технологический процесс двухстадийного прессования обеспечил время выдержки 30 часов при температуре 1600 °C, данный режим возможно провести за один цикл, в едином цикле спекания - зерна формируют структуру с высокой плотностью и размером зерен в пределах от 2 до 6 мкм рис.4.16 (б). При одностадийном прессовании заготовок ДР времени выдержки 80 часов при температуре 1600 градусов цельсия достигается в три цикла, при таком

режиме термической обработки уплотнение материала и рост зерен происходит, но формируется хаотичная структура рис.4.16 (а).

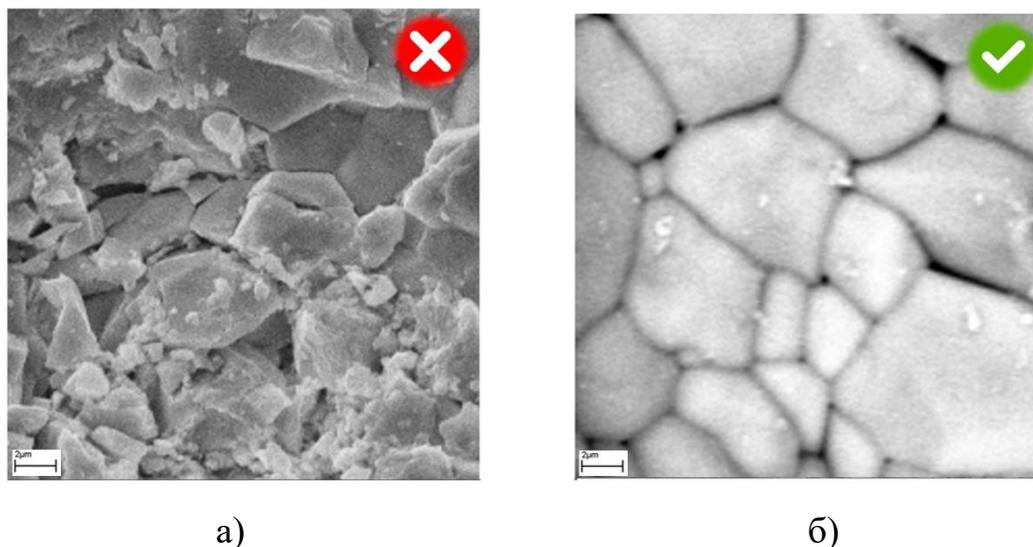


Рис.4.16 Изображения структуры и размера зерна после спекания при разном способе формования заготовки ДР. Изображения структуры и размера зерна после спекания при разном способе формования заготовки ДР, полученные с помощью СЭМ типа JEOL JSM 6390. Увеличение – 12 КХ.

Проведение режима термической обработки в несколько циклов приводит к низкому проценту выхода годных рис.4.17.

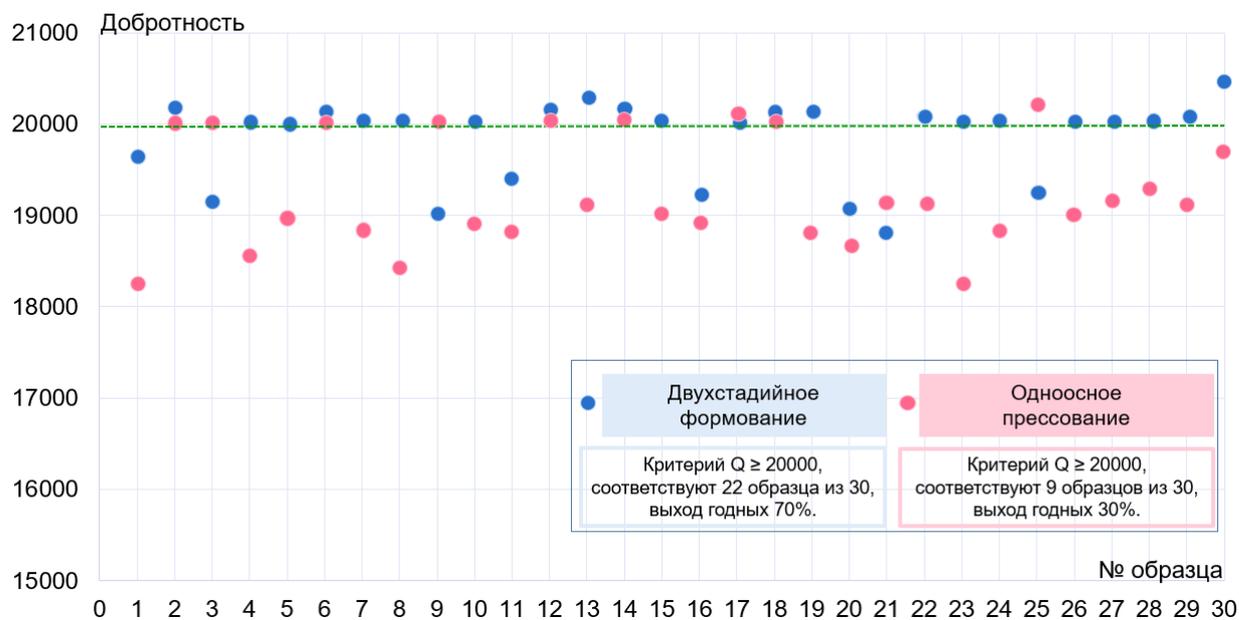


Рис.4.17. Результаты исследования выхода годных ДР с добротностью 20000 в зависимости от метода формования после спекания на 1600°C.

Проведено исследование рис.4.17, по результатам которого определено, что для обеспечения устойчивости технологического процесса изготовления ДР с добротностью 20000 необходимо использовать двухстадийное формование и термическую обработку при температуре 1600 градусов – 30 часов в один цикл.

4.6 Выводы к 4 главе

Предложенный способ изготовления диэлектрических резонаторов, обеспечивающий высокую точность получения заданного значения температурного коэффициента частоты. Представлены формулы расчета температурного коэффициента частоты при изготовлении составных диэлектрических резонаторов и подчёркивается линейная зависимость величины компенсации ТКЧ_{ДР} от величины корректирующей шлифовки по плоскости.

Предложен оригинальный метод группового нагрева ДР и измерения ТКЧ, который позволяет увеличить производительность в 6,5 раз для партии диэлектрических резонаторов в количестве 10 штук, при сохранении погрешности измерений не менее $\pm 12\%$ за счет центрующих элементов, установленных в измерительную камеру.

Определено, что технологический процесс двухстадийного формования диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta со средним гранулометрическим составом $3,2 \pm 0,3$ мкм, заключающийся в одноосном прессовании с удельным давлением 30...40 МПа и последующим гидростатическим прессованием с удельным давлением 150...180 МПа, обеспечивает сокращение времени спекания с 80 ч до 30 ч при температуре выдержки 1600 °С и двукратно повышает выход годных ДР с добротностью 20000.

Выяснено, что технологический процесс изготовления ДР на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в форме цилиндрического стержня определенной геометрии, включающий гидростатическое прессование с удельным давлением 150...180 МПа и термическую обработку, с

последующим бесцентровым шлифованием заготовки без разрушения до диаметра от 1,1 до 3 мм и резкой на миниатюрные резонаторы высотой от 0,5 до 2 мм, обеспечивает резонансные частоты ДР в диапазоне от 30 до 40 ГГц.

На основании представленных экспериментальных данных сформулировано второе и третье научные положения:

1. Двухстадийный процесс формования ДР, включающий одноосное прессование с последующим гидростатическим уплотнением материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta со средним размером частиц шихты $3,2 \pm 0,3$ мкм, обеспечивает сокращение времени спекания при температуре 1600 °С, в $2,5 \div 2,7$ раза и двукратно повышает выход годных ДР с добротностью 20 000.

2. Двухстадийный процесс формования заготовок ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в форме цилиндрического стержня, спекания при температуре 1600 °С, бесцентрового шлифования до диаметра 1,1 – 3,0 мм и резки стержня на диски высотой от 0,5 до 2 мм обеспечивает создание миниатюрных диэлектрических резонаторов с частотой 30 - 40 ГГц.

ГЛАВА 5. Твердотельные генераторы и фильтры СВЧ диапазона на основе диэлектрического резонатора из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

В 5 главе приведены результаты практического применения диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и влияния на характеристики твердотельных генератора и фильтра СВЧ диапазона.

5.1 Параметры ДР производимых по разработанной технологии в сравнении с параметрами ДР зарубежных фирм

Предложенные в главах №№ 3 и 4 настоящей работы технологические процессы получения материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta и диэлектрических резонаторов на его основе обеспечивают получение ДР с высокой плотностью $\sim 7,5 \text{ г/см}^3$ и с электрофизическими свойствами на уровне лучших зарубежных образцов.

В таблице 5.1 представлены параметры разработанного ДР из материалов в системе оксидов Ва-Mg-Ta в сравнении с параметрами зарубежных фирм.

Таблица 5.1

Параметр	АО «НПП «Исток» им. Шокина», Россия	«Murata», Япония	«Temex Ceramics», Франция
	<i>БМТ</i>	<i>Е-серия</i>	<i>Е7000</i>
Диэлектрическая проницаемость ϵ_t	22-25	24-25	24
Добротность Q	20 тыс. на 10 ГГц	20 тыс. на 10 ГГц	23 тыс. на 10 ГГц
ТКЧ, ppm/ °С	2...4	0...6	0...6

Как видно из табл. 5.1, параметры отечественных диэлектрических резонаторов из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta находятся близко к уровню лучших мировых аналогов. Отличие значений добротности означает разные условия измерений.

5.2 Твердотельный генератор СВЧ диапазона на основе ДР

Успешное применение высокодобротных термостабильных диэлектрических резонаторов с практически неограниченной долговечностью, простых и нетрудоемких в изготовлении, обеспечили качественный скачок в развитии стабильных и высокодобротных полупроводниковых СВЧ-генераторов малой мощности на базе транзисторов (биполярных и полевых), диодов Ганна и ЛПД, предназначенных для применения в РЭА различного функционального назначения в качестве гетеродинов и генераторов (опорных, автономных, задающих, возбuditелей усилительных приборов и др.), к которым предъявляется высокие требования по параметрам, характеристикам и экономическим показателям [123].

Совершенствование радиолокационных систем (РЛС), необходимость решения задач, связанных с локацией целей на малых углах над горизонтом в условиях активных помех и мешающих отражений от поверхности земли повышают требования к качеству сигналов передатчиков. Поэтому твердотельные СВЧ генераторы с диэлектрическими резонаторами активно разрабатываются и используются в РЛС. Особый практический интерес к этому классу устройств обусловлен реализуемыми возможностями существенного улучшения стабильности частоты генерируемых сигналов и уменьшения уровня фазовых шумов. Использование диэлектрических резонаторов в генераторах СВЧ-диапазона в качестве колебательной системы (пассивного стабилизирующего элемента) позволяет не только улучшить параметры генераторов, но и реализовать некоторые схемы, которые трудно осуществить в волноводе.

В исследуемом твердотельном СВЧ генераторе использовались диэлектрические резонаторы из материала с $\epsilon \sim 24$ в системе оксидов Ва-Mg-Ta и из материала с $\epsilon \sim 40$ в системе оксидов Zr-Ti-Sn-La (ЦТО). В 5.2.1 представлены результаты сравнения значений спектральной плотности мощности фазовых шумов, полученные расчетным и экспериментальным путем, а также при использовании ДР из материалов БМТ и ЦТО.

5.2.1 Улучшение характеристик твердотельного СВЧ генератора при использовании ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

Одним из важнейших требований, предъявляемых к СВЧ-генераторам для бортовой аппаратуры, систем связи или РЛС является обеспечение длительной и кратковременной стабильности частоты выходного сигнала. Выполнение требования по стабильности при создании твердотельных СВЧ-генераторов представляет сложную задачу, так как практически все элементы, входящие в состав (транзисторы, диоды, вентили и т.д.) чувствительны к температурным воздействиям. Поэтому важнейшим элементом твердотельных СВЧ генераторов на ДР, позволившим обеспечить высокую стабильность частоты сигнала и низкий уровень шумов, стали высокодобротные диэлектрические резонаторы. В настоящей работе ДР включен в конструкцию твердотельного СВЧ генератора при помощи микрополосков связи рис. 5.1.

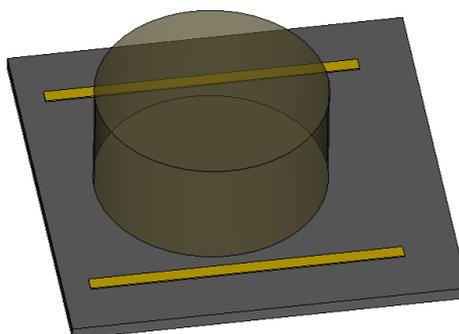


Рис. 5.1. Включение ДР в схему через микрополоски связи

Существует два основных способа понижения уровня фазового шума в твердотельном СВЧ генераторе: уменьшение собственного шума активного элемента и увеличение добротности фильтра в цепи обратной связи. В исследуемом твердотельном СВЧ генераторе, активным элементом является каскадный широкополосный усилитель NBV-400 (ММІС InGaP/GaAs), фильтром служит дисковый ДР. Проведен эксперимент и теоретический расчет значений спектральной плотности мощности фазового шума (СПМФШ), для исследуемого твердотельного СВЧ генератора, работающего на частоте 7 ГГц при использовании ДР из материала ЦТО и БМТ.

Для оценки изменения состояния уровня фазового шума сигнала генератора с использованием диэлектрических резонаторов из материала ЦТО и БМТ воспользуемся формулой Лисона[124]:

$$S_{\phi}(f_m) = 10 \cdot \log \left(\frac{1}{2} \frac{FkT}{P_s} \left(\left(\frac{f_0}{2Q_L f_m} \right)^2 + 1 \right) \left(\frac{f_c}{f_m} + 1 \right) \right), \quad (5.1)$$

где $S_{\phi}(f_m)$ – спектральная плотность мощности фазового шума, F – коэффициент шума активного элемента, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, P_s – мощность на выходе активного элемента, f_0 – несущая частота, f_c – частота фликер шума, Q_L – нагруженная добротность резонатора.

На рис.5.2 представлена зависимость, полученная расчётным путем по формуле (5.1). Кроме того, представлено изменение уровня фазовых шумов в зависимости от материала из которого изготовлен ДР и его параметров.

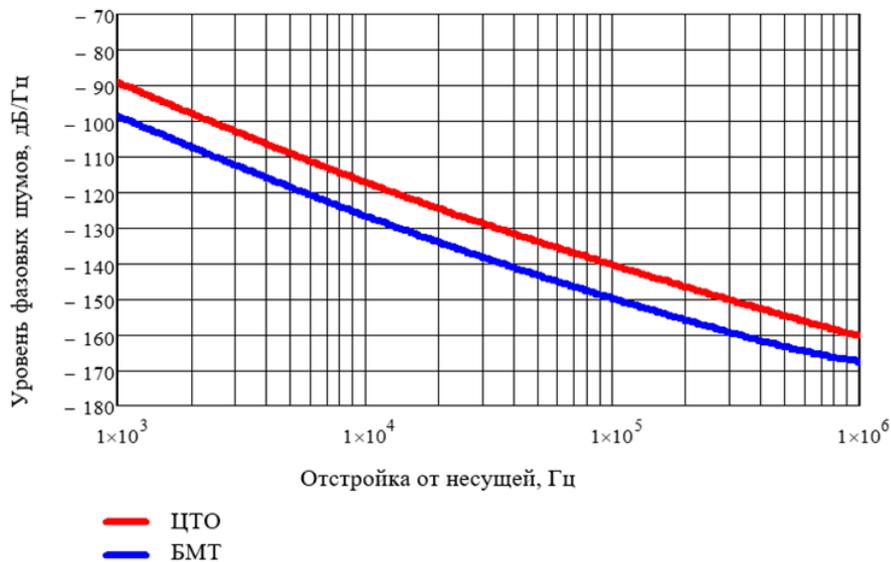


Рис. 5.2. Динамика изменения СПМФШ полученная расчетным путем

Результаты полученные расчетным путем показывают, что увеличение добротности резонатора с 5000 до 17000 приведет к уменьшению уровня фазового шума на 9 дБн/Гц.

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 5.3: на одном и том же твердотельном СВЧ генераторе поочередно установлены два

ДР: из ЦТО и БМТ. На отстройках до 10 кГц результат полностью совпадает с расчетными данными.

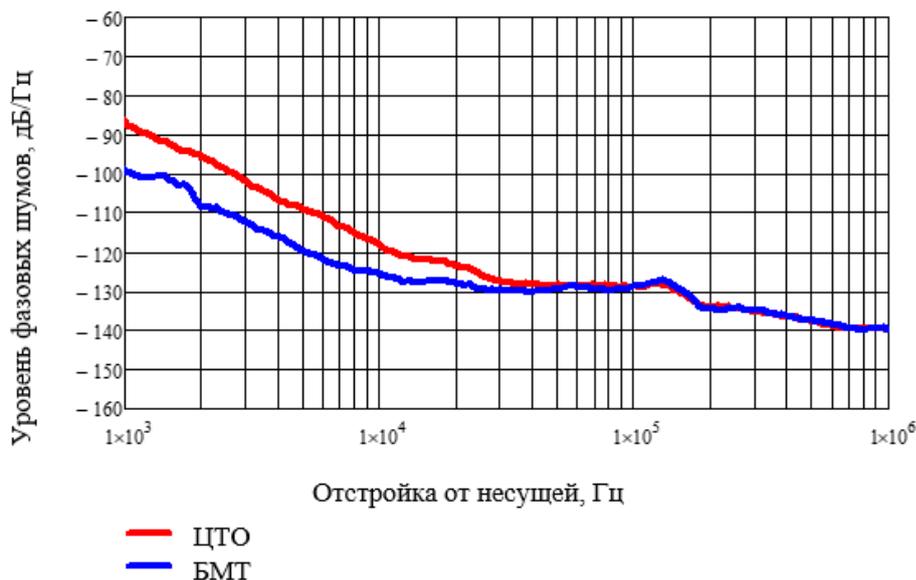


Рис. 5.3. Динамика изменения СПМФШ полученные экспериментальным путем.

Таким образом, представлены результаты значений уровня фазового шума сигнала в твердотельном СВЧ генераторе на базе широкополосного усилителя NBB-400 (MMIC InGaP/GaAs) с использованием диэлектрических резонаторов из материала ЦТО и БМТ полученные расчетным и экспериментальным методом. ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta обеспечил уменьшение СПМФШ на 9 дБн/Гц в твердотельном СВЧ генераторе при отстройке от несущей частоты до 10 кГц по сравнению с ДР из материала в системе оксидов Zn-Ta-Sn.

5.3 Твердотельный фильтр СВЧ на основе ДР

Диэлектрические резонаторы являются основой различных видов полосно-пропускающих фильтров, полосно-заграждающих фильтров, частотно-разделительных устройств, фильтров гармоник. От вида фильтра зависит способ включения ДР в схему работы.

Для повышения уровня развития РЭА разрабатываются новые твердотельные СВЧ фильтры. Некоторые из разработанных СВЧ фильтров основаны на диэлектрических резонаторах из материала в системе оксидов

Ва-Mg-Ta с добротностью не менее 20 000. В 5.3.2 представлены результаты изменения характеристик СВЧ фильтра при использовании ДР разных производителей.

5.3.1 Улучшение характеристик твердотельного СВЧ фильтра при использовании ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta

Диэлектрический резонатор включен в цепь фильтра при помощи микрополосковой линии передачи, как показано на рис. 5.4 (а). Амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) фильтра на частотах в диапазоне частот от 24,5 до 26,5 ГГц представлена на рис. 5.4 (б). Полоса пропускания фильтра составляет 137 МГц при максимальных потерях 2,3 дБ. Коэффициент прямоугольности составляет 0,36, усредненное значение крутизны скатов составляет 0.1 дБ/МГц.

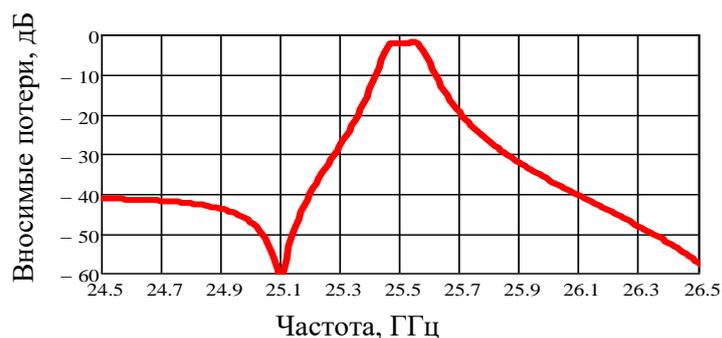
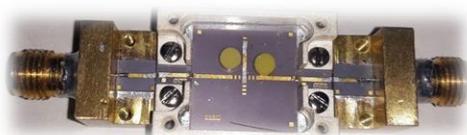


Рис. 5.4 (а) Внешний вид фильтра Рис. 5.4 (б) АЧХ фильтра

Представленный фильтр на основе диэлектрического резонатора является частью рассматриваемой схемы. В настоящей работе, твердотельный СВЧ фильтр используется в модуле сигнала гетеродина (СГ), который состоит из двух генераторов: высокочастотного (ГВЧ) и низкочастотного (ГНЧ), смесителя, фильтра, и усилителя (рис.5.5).

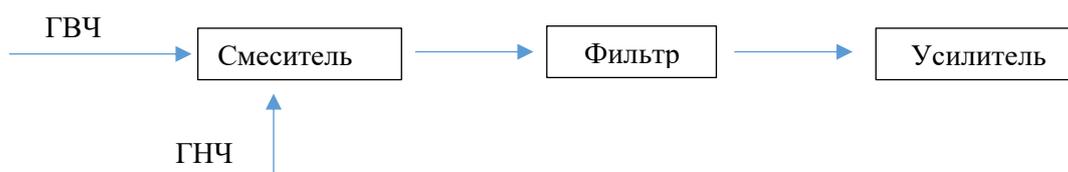


Рис. 5.5 Структурная схема модуля

При использовании схемы, представленной на рис. 5.5, на выходе в спектре сигнала появляются нежелательные гармоники. СВЧ фильтр, на основе диэлектрического резонатора, применяется для очистки спектра сигнала, при этом уровень подавления должен составить более 40 дБ. Для удовлетворения этого условия, фильтр должен иметь достаточно узкую полосу пропускания и большую крутизну частотной характеристики. Для решения этой задачи использовались свойства диэлектрического резонатора из материала в системе оксидов Ва-Мg-Та. Благодаря высокой добротности ДР обеспечивается необходимая крутизна АЧХ и узкая полоса пропускания.

На рис. 5.6 представлен результат применения диэлектрического резонатора из материала в системе оксидов Ва-Мg-Та в сравнении с другим ДР.

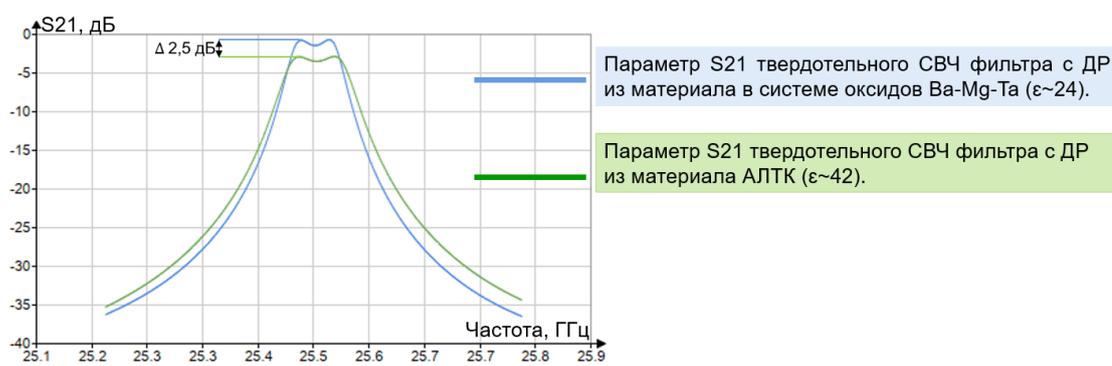


Рис. 5.6 Влияние ДР из материала в системе оксидов Ва-Мg-Та на характеристику твердотельного СВЧ фильтра

Установлено, что благодаря большей добротности ДР из материала в системе оксидов Ва-Мg-Та потери твердотельного СВЧ фильтра уменьшились на 2,5 дБ в сравнении с ранее используемыми ДР. Полученный уровень потерь твердотельного СВЧ фильтра с ДР из материала в системе оксидов Ва-Мg-Та подтверждает актуальность проводимых работ.

5.4 Выводы к 5 главе

Отечественные диэлектрические резонаторы на основе системы оксидов Ва-Мg-Та с добротностью не менее 20000 улучшили характеристики твердотельных устройств СВЧ диапазона.

Продемонстрировано, что применение созданных ДР позволило улучшить электрические характеристики в конкретном твердотельном СВЧ генераторе, а именно уменьшить СПМФШ на 9 дБн/Гц при отстройке от несущей частоты до 10 кГц, а также в твердотельном СВЧ фильтре потери уменьшились на 2,5 дБ.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

На основе проведенного комплексного исследования в диссертационной работе достигнута поставленная научно-техническая цель по исследованию условий создания отечественных диэлектрических резонаторов с добротностью не менее 20000 на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с высоким процентом выхода годных, с возможностью обеспечения резонансной частоты до 40 ГГц для улучшения характеристик твердотельных генераторов и фильтров СВЧ диапазона. Исследование направлено на практическое решение актуальных задач импортозамещения в области производства современной ЭКБ и для обеспечения технологического суверенитета АО «НПП «Исток» им. Шокина» и РФ в целом. В рамках решения поставленной цели диссертационной работы получены следующие важные научные и прикладные результаты:

1) Выполнен анализ существующих научных аспектов технологических процессов изготовления диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с точки зрения роли этих процессов в формировании необходимой структуры ДР для получения добротности не менее 20000. Разработан и внедрен в производство отечественный материал БМТ (ТУ 20.59.59.900–001–07622667-2023) для производства диэлектрических резонаторов.

2) Установлено, что для достижения добротности 20000 необходимо ввести в систему оксидов Ва-Mg-Ta модификатор Ni_2O_3 сверх стехиометрии в концентрации 0,5...1 %, что обеспечит получение основной фазы $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ и исключит образование промежуточных фаз.

3) Определено, что технологический процесс двухстадийного формирования диэлектрических резонаторов на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta со средним гранулометрическим составом $3,2 \pm 0,3$ мкм, заключающийся в одноосном прессовании с удельным давлением 30...40 МПа и последующим гидростатическим прессованием с удельным давлением 150...180 МПа, обеспечивает сокращение времени спекания с 80 ч до 30 ч при

температуре выдержки 1600 °С и двукратно повышает выход годных ДР с добротностью 20 000.

4) Выяснено, что технологический процесс изготовления ДР на основе материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta в форме цилиндрического стержня, включающий гидростатическое прессование с удельным давлением 150...180 МПа и термическую обработку, с последующим бесцентровым шлифованием заготовки без разрушения до диаметра от 1,1 до 3 мм и резкой на миниатюрные ДР высотой от 0,5 до 2 мм, обеспечивает резонансные частоты ДР в диапазоне от 30 до 40 ГГц.

5) Продемонстрировано, что применение созданных ДР позволило улучшить электрические характеристики в конкретном твердотельном СВЧ генераторе, а именно уменьшить СПМФШ на 9 дБн/Гц при отстройке от несущей частоты до 10 кГц, а также в твердотельном СВЧ фильтре потери уменьшились на 2,5 дБ.

6) Предложен оригинальный метод группового нагрева ДР для измерения ТКЧ, который обеспечил увеличение производительности в 6,5 раз с сохранением точности за счет центрующих элементов измерительной камере.

Дальнейшие перспективные направления работы могут быть связаны с исследованием и созданием автогенераторов и фильтров СВЧ с использованием ДР из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta с добротностью не менее 20000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТУ 6349-001-07622667-00. Резонаторы диэлектрические БЦНТ
2. ТС0.739.004ТУ. Резонаторы диэлектрические ЦТО и БСТ
3. Каталог компании «Murata», Япония. [Электронный ресурс] URL: <http://www1.isti.cnr.it/~salerno/Microonde/MuRataResonators.pdf> (дата обращения: 18.01.2024).
4. Каталог компании «Temex Ceramics», Франция. [Электронный ресурс] // EXXELIA TEMEX. URL: <https://exxelia.com/uploads/PDF/e7000-v1.pdf> (дата обращения: 18.01.2024).
5. Каталог компании «Trans-Tech, Inc», США. [Электронный ресурс] // «T-Ceram». URL: <http://www.t-ceram.com/dielectric-resonators.htm> (дата обращения: 18.01.2024).
6. Yu, J. Broadband and high-efficiency of garnet-typed ceramic dielectric resonator antenna for 5G/6G communication application / J. Yu, L. Huan, M. Raz, L. Xinjiang, S. Kaixin, M. Minmin, S. Shikuan, B.B. Hadi, T.-N. Ehsan, I. Yaseen, S. Rong, W. Dawei // *Ceramics International*. – 2022. – Т. 48, № 18. – С. 26922-26927.
7. Ruytenberg, T. Design of a dielectric resonator receive array at 7 Tesla using detonable ceramic resonators / T. Ruytenberg, A.G. Webb // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2017. – Т. 284. – С. 94-98.
8. Sebastian, M.T. *Dielectric Materials for Wireless Communication* / M.T. Sebastian // Elsevier Science. – 2008.
9. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов". – 2018 г.
10. Chun, T. L. Cation Ordering and Dielectric Characteristics in Barium Zinc Niobate / Chun, T. L., Yi-Chang Lin, Chi-Yuen Huang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Т. 90. – С. 483-489.
11. Белоус А. Г. Диэлектрические материалы для резонаторов сантиметровых волн с экстремально высокой добротностью / А. Г.

- Белоус, О. В. Овчар, Д. О. Мищук, Ю. Д. Ступин, С. Н. Гуменный // Техника и приборы СВЧ. – 2009. – № 2. – С. 34-40.
12. Ильченко М. Е. Диэлектрические резонаторы / М. Е. Ильченко, Л.Г. Взятыхшев, Л.Г. Гасланов; Под ред. М. Е. Ильченко. – М.: Радио и связь, 1989. – 328 с.
13. Алексейчик Л. В. Термостабильные диэлектрические СВЧ-резонаторы / Алексейчик Л. В., Геворкян В. М., Казанцев Ю. А. – Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ, 1977, вып. 7, с. 40-50.
14. Ильченко М. Е., Кудинов Е. В. Ферритовые и диэлектрические резонаторы СВЧ. — Киев: Изд-во КГУ, 1973. – 175 с.
15. Добромислов В. С., Взятыхшев Б.Ф. Диэлектрические резонаторы с волнами «шепчущей галереи»// МЭИ. -1973. -Вып. 161. – С.78-84.
16. Кулешов В.Н. Методика проектирования малошумящих ГУН СВЧ на коаксиальных керамических резонаторах / В.Н. Кулешов, А.Б. Кувшинников, Е.Д. Болдырева // Электросвязь. – 2011. – Вып. 5. – С. 47-50.
17. Дроздов А. А. Разработка методики расчета и измерения собственных параметров диэлектрических резонаторов в диапазоне СВЧ: дис. канд. тех. наук: 05.09.05/ Дроздов Александр Александрович. – М., 1992. – 260 с.
18. Способ изготовления диэлектрических резонаторов. / Коломин В.М. [и др.] // Электронная техника, Сер. 1, СВЧ-техника. - 2022. - Вып. 4 (555). - С. 23-30.
19. Коломин В.М., Диэлектрические резонаторы для изделий СВЧ – диапазона: учебное пособие / В.М. Коломин, В.Н. Рыбкин, В.А. Иовдальский, И.А. Соколов; под ред. С.В. Щербакова. – Москва: КУРС, 2021. – 150 с.
20. Алексейчик Л. В., Геворкян В. М., Казанцев Ю. А. Влияние металлических стенок на резонансную частоту диэлектрического резонатора. – Труды МЭИ, 1975, вып. 251, с. 81-84.

21. Вайнштейн, Л. А. Открытые резонаторы и открытые волноводы. – М.: Советское радио, 1966.
22. Нарытник, Т. Н. Твердотельные комбинированные резонансные структуры с параэлектриком/ Нарытник, Т. Н., Федоров, В.Б. – Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ, 1977, вып. 9, с. 18-27
23. Совершенствование установки для измерения температурного коэффициента частоты диэлектрических резонаторов. / Коломин В.М. [и др.] // Электронная техника, Сер. 1, СВЧ-техника. - 2022. - Вып. 1 (552). - С. 64-70.
24. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков/ К. Окадзаки; перевод с японского М. М. Богачихина, Л.Р. Зайонца.– М.: «Энергия».– 1976.–336 с.
25. Gastine, M., Electromagnetic resonance in free dielectric spheres/ Gastine M., Courtois L., Dormann I. L. – IEEE Trans., 1967, vol. MTT-15, № 12, p. 694-699.
26. D. Kajfez and P. Guillon. Dielectric Resonators. Noble Publishing Corporation, Tucker, Georgia, USA (1998).
27. A. J. Moulson and J. M. Herbert. Electroceramics. Chapman and Hall, London (1990)
28. J. C. Burtfoot. Ferroelectrics: An Introduction to the Physical Principles. Van Nostrand_Reinbold, London (1967)
29. J. Krupka. Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies Meas. Sci. Technol. 16(2005)R1-R16
30. Некоторые методики измерения свойств керамических материалов, // Электронная техника, Коломин В.М., Рыбкин В.Н., Карасёв Н.С., Смирнова А.А., Сер. 1, СВЧ-техника. - 2023. - Вып. 2 (558). - С. 43-52.
31. G. L. Gurevich and A. K. Tagantsev. Intrinsic dielectric loss in crystals. Adv. Phys. 40(1991), 719-767.
32. V. L Gurevich and A. K. Tagantsev, Intrinsic dielectric loss in crystals: Low temperature Sov Phys. JETP 64(1986)142-151.

33. В. Braginsky, V.S. Ilshenko, and Kh. V. Bagdassarov_ Experimental observation of fundamental microwave absorption in high quality dielectric crystals Appl. Phys A 120(1987)300-305.
34. Балкевич В. Л., Техническая керамика/ учеб. пособие для вузов.—2-е изд., перераб. и доп.—М., Стройиздат, 1984.—256 с.
35. Батыгина Э.И. Диэлектрические резонаторы для изделий электронной техники / Э. И. Батыгина, А. В. Иноземцева, И. П. Климова, В. И. Куликов, М. И. Нейлык, Т. Ю. Павлова // Обзоры по электронной технике. Серия «Электроника СВЧ». – 1981. – Вып. 5(793). - С. 16 - 19.
36. Измерение параметров диэлектриков на СВЧ методом диэлектрического резонатора/ Алексейчик Л. В., Геворкян В. М., Казанцев Ю. А. и др. – Труды МЭИ, 1981, вып. 509, с. 61-65.
37. Алексейчик, Л. В. Термостабильные диэлектрические СВЧ-резонаторы/ Алексейчик, Л. В., Геворкян, В. М., Казанцев, Ю. А. – Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ, 1977, вып. 7, с. 40-50.
38. Пат. 2568260 РФ. Способ изготовления диэлектрического резонатора СВЧ / В. Н. Рыбкин, Г. В. Фомина, И. К. Немогай, О. Д. Плетюхина. - Приоритет 20.11.2015.
39. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич // М.: Стройиздат. – 1968. – 199 с.
40. Патент США 4.142.164. Dielectric resonator of improved type/ Nishikawa, T., Ishikawa, Y., Tamura, S. – 1979.
41. Состояние и перспективы применения миниатюрных диэлектрических резонаторов в радиоэлектронике / Л.В. Алексейчик, И.И. Бродуденко, В.М. Геворкян и др. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1982. — Ч. II. — 66 с.— (Обзоры по электронной технике, Сер. Электроника СВЧ; Вып. 2).
42. Okaya, A., Dielectric microwave resonators/ Okaya, A., Varach, L. E. – Proc. IRE, 1962, vol. MTT-16, №10, p. 2081-2092

43. Улучшение характеристик фильтров на основе диэлектрических резонаторов из материала БМТ. / Коломин В.М. [и др.] // Электронная техника, Сер. 1, СВЧ-техника. - 2023. - Вып. 4 (560). - С. 48-52.
44. Ильченко М.Е. Твердотельные СВЧ фильтры / Ильченко М.Е., Мелков Г.А., Мирских Г.А. // К. : «Тэхника», 1972. - 117 с.
45. Безбородов Ю. М. Фильтры СВЧ на диэлектрических резонаторах / Ю.М. Безбородов, Т.Н. Нарытник, Б.В. Федоров // К. : Тэхника, 1989. - 184 с.
46. Твердотельные генераторы АО «НПП «Исток». [Электронный ресурс] URL: <https://istokmw.ru/products/microwave-generators/> (дата обращения 17.11.2023).
47. Ильченко М.Е., Исследование антенны с открытым диэлектрическим резонатором// Изв. Вузов СССР. Сер. Радиоэлектроника. – 1978. Т.21, №1.- С. 15-18.
48. Соколов И. А. Применение диэлектрических резонаторов в генераторах сантиметрового и миллиметрового диапазонов/ Соколов, И. А.// Электронная техника. Микроэлектронные устройства. – 1990.– №10.– 36–39 с.
49. Wersing, in: В.С.Н. Steele (Ed.), Electronic Ceramics, Elsevier, Newyork. – 1991. – P. 67.
50. Davis P. K., Tong J., Negas T. Effect of ordering-induced domain boundaries on low-loss $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaZrO}_3$, perovskite microwave dielectrics // J. Am. Ceram. Soc.- 1997.-Vol. 80, N7.- P. 1724-1740.
51. Kolodiazhnyi T., Petric A., Belous A. et al, Synthesis and dielectric properties of barium tantalates and niobates with complex perovskite structure// J. Mater. Res.- 2002.- N 17.- P. 3182.
52. Galasso F., Pyle J. Ordering of the compounds of the $\text{A}(\text{B}_{0,33}\text{Ta}_{0,67})\text{O}_3$, Type // Inorg. Chem.- 1963.- Vol. 2, N 3.- P. 482-484.
53. Takahashi T., Wu E. J., Van Der Ven A., Ceder G. First-principles investigation of B-site ordering in $\text{Ba}(\text{Mg}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$ microwave dielectrics with

- complex perovskite structure // Jpn. J. Appl. Phys.- 2000.- N 39.- P. 1241-1247.
54. Surendran K., Sebastian M., Jacob M., Mohanan P. A Low Loss, Dielectric Substrate in ZnAl₂O₄-TiO₂ System for Microelectronic Applications. Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – 2005. – P. 94–114.
55. S. Nomura. Ceramics for microwave dielectric resonator. Ferroelectrics. – 1983. – 1983. – V. 49. – P. 61–70.
56. K.H. Yoon, D.P. King, E.S. Kim. The effect of dopants on the microwave dielectric properties of B(Mg_{0.33}Ta_{0.67})O₃. Ceramics J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77. – P. 1062–1066.
57. L. Chai, M.A. Akbas, P.K. Davies, J. Parise. Cation ordering transformations in Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{1-x}O₃BaZrO₃ perovskite solid solutions. Materials Research Bulletin. – 1997. – V. 32. – P. 1261–1269.
58. X.M. Chen, Y.J. Wu. Effects of NaF upon sintering temperature of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3}) dielectric ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1996. – V. 7. – P. 427–431.
59. M. Li, Ferroelectrics. –1997. – V. 195. – P. 87–91.
60. J.W. Choi, S. Kucheiko, S.J. Yoon, H.J. Kim, K.H. Yoon, J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. – P. 2570–2572.
61. M. Thirumal, P. Jain, A.K. Ganguli. Molten salt synthesis of complex perovskite-related dielectric oxides. Materials Chemistry and Physics. – 2001. – V. 70. – I. 1. – P. 7–11.
62. T. Zhong-Qing, L. Han-Xing, Y. Hong-Tao, O. Shi-Xi, J. Wuhan University of Technology, Material Science (Ed). – 2004. – V. 19. – P. 17.
63. K.A. Evans, N. Brown, in: R. Thompson (Ed.), Royal Society of Chemistry, Speciality Inorganic Chemicals. – 1981. – P. 164–195.
64. P. Ravindranathan, A.S. Bhalla, R. Roy, L.E. Cross. Solution sol-gel processing of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{1-x}Sn_xO₃ [x=0.0, 0.2] as substrates for high T_c superconductors. Materials Letters. – 1998. – V. 34. – P. 430–433.

65. Y. Chuanren, Q. Guangyu, Z. Dayu, Y. Wennan, G. Fujun, J. Chin. Ceram. Soc. . – V. 27 – 1999. – P. 143.
66. L. Fang, X. Lihua, W. Fuming, O. Marta, L. Fuxing, J. Mater. Sci. Lett. – 2002. –V. 21. – P. 673–675.
67. K. Kakegawa, T. Wakabayashi, Y. Sasaki, J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69. – P. 82–83.
68. G. Feng, S. Yue, X.F. Liang, Mater. Sci. Eng. . – V. 99 – 2003. – P. 453–456.
69. X.-L. Lian, F. Yang, J.M.F. Juan Ferreira, Ceram. Int. 28 – 2002. – P. 549–552.
70. S. Katayama, I. Yoshinaga, N. Yamada, T. Negas, J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 79 – P. 2059–2064.
71. O. Renoult, J.-P. Boilot, F. Chaput, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, M. Lejeune, in: P. Vincentini (Ed.), *Ceramics, Today-Ceramics Tomorrow*, Elsevier Science Publishers. – 1991.
72. Y.-C. Lee, M.-H. Liang, C.-T. Hu, I.-N. Lin. *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – V. 21. – P. 755–758.
73. I.S. Abouthu, S. Komeneni, D.S. Paik, H.S. Jentsch, *J. Electroceram.* – 1999. – V. 3. – P. 65–71.
74. D. Hennings, W. Mayer. Thermal decomposition of (BaTi) citrates into barium titanate. *Journal of Solid State Chemistry*. – 1978. – V. 26. – P. 329–338.
75. K.P. Surendran, P.C. Rajath Varma, Manoj Raama Varma. Solid state and solution synthesis of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$:A comparative study. *Materials Research Bulletin*. – 2007. – V. 42. – P. 1831–1844.
76. K.P. Surendran, M.R. Varma, P. Mohanan, M.T. Sebastian, in: *Proceedings of the National Conference on Recent Advances in Materials Processing*. – 2001.
77. D.-J. Suh, T.-J. Park. Fast sol-gel synthetic route to high-surface-area alumina aerogels. *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 1903–1905.

78. C.-H. Lu, C.-C. Tsai, *J. Mater. Res.* 11 – 1996. – P. 1219–1227.
79. M. Zhao, J. Bian, Y. Wang, Y. Yao, W. Wu, Z. Yin, *Ferroelectrics* 230 – 1999. – P. 447–452.
80. Y. Fang, A. Hu, S. Ouyang, J.-J. Oh. The effect of calcination on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. *Journal of the European Ceramic Society.* – 2001. – V. 21. – P. 2745–2750.
81. G. Halle, H.K. Muller-Buschbaum. Untersuchungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($\text{M} \equiv \text{Mg}$ und Ni) mit einer Verfeinerung der Kristallstruktur von MgTa_2O_6 . *Journal of the Less Common Metals.* – 1988. – V. 132. – P. 263–268.
82. C.-H. Lu, C.-C. Tsai, *J. Mater. Res.* – 1996. – V. 11. – P. 1219–1227.
83. K.P. Surendran, PhD Thesis, University of Kerala. – 2005.
84. T. Zhong-Qing, L. Han-Xing, Y. Hong-Tao, O. Shi-Xi, *J. Wuhan University of Technology, Material Science (Ed).* – V. 19. – 2004. – P. 17.
85. I. McLaren, C.B. Ponton, *J. Mater. Sci.* – 1998. – V. 33. – P. 17–22.
86. C.-C. Tsai, H. Teng, *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87. – P. 2080.
87. J. Bian, M. Zhao, Z. Yin, *Mater. Lett.* – 1998. – V. 34. – P. 275–279.
88. D.-J. Suh, T.-J. Park. Fast sol-gel synthetic route to high-surface-area alumina aerogels. *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 1903–1905.
89. Z. Haijun, J. Xiaolin, Y. Yongjie, L. Zhanjie, Y. Daoyuan, L. Zhenzhen. The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of MgAl_2O_4 ultrafine powder by citrate sol-gel process. *Mater. Res. Bull.* – 2004. – V. 39. – P. 839–850.
90. X. Chen, Y. Suzuki, N. Sato, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 1994. – V. 5, – P. 244.
91. M. Sebastian, K.P. Surendran. Tailoring the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26. – P. 1791–1799.
92. T. Shimada. Far-infrared reflection and microwave properties of $\text{Ba}([\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x]_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* – 2004. – V. 24. – P. 1799–1803.

93. H. Zhang, C.L. Diao, S.L. Liu, S.Z. Jiang, F. Shi, X.P. Jing. Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 587. – P. 717.
94. I. Siny, R. Tao, R. Katiyar, R. Guo, A.S. Bhalla. Raman spectroscopy of Mg-Ta order-disorder in $\text{BaMg}_{13}\text{Ta}_{23}\text{O}_3$. Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – V. 59. – P. 181–195.
95. S. Peng, M. Wu, J. Xu, T. Huang, Bing Xie, Shaojie Wang, Gaofeng Luo, Jianhua Zhou. Microwave dielectric properties of $\text{Ba}[\text{Mg}_{(1-x)/3}\text{Sn}_x\text{Ta}_{2(1-x)/3}]\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.25$) ceramic. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – V. 28. – P. 174–179.
96. Tai-Kwang Park, Nam-Kyoung Kim. Development of structural ordering in $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite. Ceramics International. – 2016. – V. 42. – P. 2051–2053.
97. T.-K. Park, N.-K. Kim, Phase development in $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ via conventional and B-site precursor routes, Ceram.Int. – 2008. – V. 34. – P. 1955–1958.
98. K. Uchino. Relaxor ferroelectrics, J.Ceram.Soc.Jpn. – 1991. – V. 99. – P. 829–835.
99. C.A. Randall, A.S. Bhalla. Nanostructural-property relations in complex lead perovskites, Jpn.J.Appl.Phys. – 1990. – V. 29. – P. 327–333.
100. C. Randall, A.S. Bhalla, T.R. Shtrout, L.E. Cross. Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order, J.Mater.Res. – 1990. – V. 5. – P. 829–834.
101. S. Jiang, Z. Yue, F. Shi. Effects of BaWO_4 additive on Raman phonon modes and structure–property relationship of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics. Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 64. – P. 49–55.
102. P. Ning, L. Li, P. Zhang, W. Xia. Raman scattering, electronic structure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}([\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x]_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. Ceramics International. – 2012. – V. 38. – P. 1391–1398.

103. C. Jinga, E. Andronescu, S. Jinga, A. Ioachim, L. Nedelcu, M. I. Toacsan. Synthesis and characterization of doped $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2010. – V. 12, No. 2. – P. 282 – 287.
104. Yihua Huang, Dongliang Jiang, Jingxian Zhang, Qingling Lin. Fabrication of Sn^{4+} doped $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ transparent ceramics by a solid state reaction method. *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – P. 1615–1619.
105. Beom-Jong Kim, Min-Han Kim, Sahn Nahm, Hyo-Tae Kim, Jong-Hee Kim, Jong-Hoo Paik, Hyun Ryu, Hwack-Joo Lee. Effect of B_2O_3 on the microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – P. 1065–1069.
106. T. Shimada. Effect of Ni substitution on the dielectric properties and lattice vibration of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – V. 26. – P. 1781–1785.
107. Chen-Fu Lin, Horng-Hwa Lu, Tien-I. Chang, Jow-Lay Huang. Microstructural characteristics and microwave dielectric properties of $\text{Ba}[\text{Mg}_{1/3}(\text{Nb}_{x/4}\text{Ta}_{(4-x)/4})_{2/3}]\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 407. – P. 318–325.
108. W. vLan, M. Liang, C.Hu, K. Liu, I. Lin. Influence of Zr-doping on the microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ materials. *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 79. – P. 266–269.
109. E. S. Kim, K. H. Yoon. Effect of nickel on microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. *Journal of materials science*. – 1994. – V. 29. – P. 830–834.
110. M. Chen, P.J. Chang, C.T. Chia, Y.C. Lee, I.N. Lin, L.-J. Lin, J.F. Lee, H.Y. Lee, T. Shimada. Extended X-ray absorption fine structure, X-ray diffraction and Raman analysis of nickel-doped $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – P. 2995–2999.

111. Мацумото, К. Диэлектрическая керамика состава БМТ/ К. Мацумото, Т. Хиуга// журнал «Сэрамик».– Япония., 1987.– №10.
112. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции, М. 1978 с. 360
113. Безбородов Ю. М., Гассанов Л. Г., Липатов А. А., Нарытник Т. Н., Федоров В. Б. Диэлектрические резонаторы в микроэлектронике СВЧ. Серия «Электроника СВЧ», Вып. 4/(786), М., ЦНИИ «Электроника», 1981, с. 82
114. Пархоменко, М.П. Волноводный метод измерений электромагнитных параметров материалов в СВЧ диапазоне и оценка погрешности измерений / М.П. Пархоменко, Д.С. Калёнов, И.С. Ерёмин, Н.А. Федосеев, В.М. Колесникова, Ю.Л. Баринов // Журнал Радиоэлектроники. - №9. – 2018. – с. 1-
115. Руководство по эксплуатации векторного анализатора цепей «E5071C» Keysight Technologies.
116. Руководство по эксплуатации ПО «N1500A Materials Measurement Suite» Keysight Technologies.
117. Алексеенков, В.И. Особенности измерения параметров керамики с высокой диэлектрической проницаемостью в прямоугольном волноводе / В.И. Алексеенков, Е.А. Богомолова, В.И. Васильев, Д.С. Калёнов, Н.С. Карасёв, В.М. Коломин, В.А. Насонов, М.П. Пархоменко, В.Н. Рыбкин, Н.А. Федосеев // Электронная техника. СВЧ-техника. – В. 2(553). – 2022. – с. 64-71.
118. M. Furuya. Microwave Dielectric Properties and Phonon Characteristics for $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $A(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ ($A=Ba, Sr, \text{ and } Ca$) Ceramics. Journal of the Korean Physical Society. – 1998. – V. 32. – P. 353–357.
119. «Resomics», каталог Murata Manufacturing Co., 1992.
120. «A Designer's Guide To Microwave Dielectric Ceramics», каталог Trans-Tech, 1988.

121. Патент на изобретение №2785077 Устройство для измерения температурного коэффициента частоты диэлектрического резонатора / В.М. Коломин, В.Н. Рыбкин, Г.В. Фомина.
122. Коломин В.М., Рыбкин В.Н., Карасёв Н.С., Смирнова А.А., Сметюхова Т.Н., Диэлектрические резонаторы для техники сверхвысоких частот // Успехи современной радиоэлектроники. 2024. Т. 78. № 10. С. 59–69.
123. Бродуленко И.И., Абраменков А.И., Ковтунов Д.М., Лебедев В.Н., Сергиенко А.М., Стабильные и высокостабильные полупроводниковые СВЧ-генераторы на диэлектрических резонаторах. Серия 1. Электроника СВЧ, ЦНИИ «Электроника», Москва, 1989.
124. D.B. Leeson, "A Simple Model of Feedback Oscillator Noise Spectrum," Proceedings of the IEEE, Vol. 54, pp. 329–330, 1966

ПРИЛОЖЕНИЕ А АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический
университет»
РТУ МИРЭА
Филиал РТУ МИРЭА в г. Фрязино
Вокзальная ул., д. 2А, Фрязино, 141190
тел.: (495) 465 88 97
e-mail: fryazino@mirea.ru, http://f-mirea.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор филиала

РТУ МИРЭА в г. Фрязино

Л.А. Макарова

_____ 2024 г.



Акт

о внедрении результатов кандидатской диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук Коломина Виталия
Михайловича в обучающие материалы филиала РТУ МИРЭА в г. Фрязино

Комиссия в составе: председателя – заведующего кафедрой общенаучных дисциплин Щучкина Г.Г. и члена комиссии – доцента кафедры общенаучных дисциплин Карасёва Н.С. составили настоящий АКТ о том, что полученные в ходе диссертации результаты внедрены в процесс обучения студентов филиала РТУ МИРЭА в г. Фрязино.

Результаты диссертации Коломина В.М., посвященной разработке диэлектрических резонаторов с добротностью до 20000 из материала в системе оксидов Барий-Магний-Тантал использованы в учебном процессе при чтении лекций по предмету «Физико-химия технологии наноструктурированных материалов».

Заведующий кафедрой общенаучных
дисциплин, к.т.н.:

Доцент кафедры общенаучных
дисциплин, к.х.н.:

Щучкин Г.Г.

Карасёв Н.С.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель генерального директора –
директор по ГОЗ и производству

АО «НПП «Исток» им. Шокина»

Котов А.С.

2024г.

А К Т

о внедрении результатов кандидатской диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Коломина Виталия Михайловича в производство изделий, выпускаемых АО «НПП «Исток» им. Шокина»

Комиссия в составе: председателя – начальника научно-производственного комплекса №39 (НПК-39) – Панько С.К. и члена комиссии – заместителя начальника НПК-39 по производству – Насолодина А.В. составили настоящий АКТ о том, что полученные в диссертации результаты внедрены в производство НПК-39 по направлению изготовления диэлектрических резонаторов из материала в системе оксидов Ва-Mg-Ta.

В процессе внедрения результатов диссертации в производство утверждены технические условия, а именно:

- 1) ТУ 20.59.59.900–001–07622667-2023 Материал керамический БМТ.

Председатель комиссии: _____ Панько С.К.

Члены комиссии: _____ Насолодин А.В.

Handwritten signatures in blue ink. The top signature is for the chair of the commission, and the bottom signature is for a member of the commission.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2744158

Способ измерения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей поглощающих материалов

Патентообладатель: *Акционерное общество "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина" (АО "НПП "Исток" им. Шокина") (RU)*

Авторы: *Галдецкий Анатолий Васильевич (RU), Богомолова Евгения Александровна (RU), Алексеенков Владимир Иванович (RU), Васильев Владимир Иванович (RU), Коломин Виталий Михайлович (RU), Немогай Ирина Куртовна (RU)*

Заявка № 2020118069

Приоритет изобретения 19 мая 2020 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 03 марта 2021 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 19 мая 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ильев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2785077

**Устройство для измерения температурного
коэффициента частоты диэлектрического резонатора**

Патентообладатель: *Акционерное общество "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина" (АО "НПП "Исток" им. Шокина") (RU)*

Авторы: *Рыбкин Владимир Николаевич (RU), Коломин Виталий Михайлович (RU), Фомина Галина Владимировна (RU)*

Заявка № 2021121494

Приоритет изобретения 19 июля 2021 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 02 декабря 2022 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 19 июля 2041 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов