УДК 666.65

РАЗРАБОТКА МИКРОВОЛНОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ С-ДИАПАЗОНА

Базарова В.Е., Акиньшин И.Д., Хрусталев А.Н., Арбанас Л.А., Верхова Е.Д., Смирнова А.А, Серова Е.К., Смирнов А.В

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, BazarovaVE@yandex.ru

Аннотация: в работе исследованы твёрдые растворы $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ как перспективные высокодобротные керамические материалы для СВЧ-устройств С-диапазона. Определены оптимальные условия синтеза компонентов BZN и SZN в интервале температур 900 – 1100 °С и рассчитаны параметры элементарной ячейки. Получены и исследованы образцы керамики твердого раствора. Показано, что частичное замещение Ba^{2+} на Sr^{2+} (при x = 0,3–0,4) способствует достижению повышенной относительной плотности (97 %) и максимальной добротности материала. Установлено, что ключевой технологической проблемой при обжиге является интенсивное испарение оксида цинка (особенно в составах с высоким содержанием Ba^{2+}), приводящее к росту пористости, снижению плотности и формированию примесных фаз. Для минимизации потерь цинка обжиг проводили с использованием засыпки из оксида цинка и того же порошка. Установлено, что оптимальным вариантом является засыпка из порошка того же состава, которая позволяет повысить плотность до 97 % и избежать образования поверхностных включений, снижающих добротность. Полученные результаты демонстрируют эффективность комбинированного подхода (допирование и оптимизация условий обжига) для создания керамики с улучшенными диэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: диэлектрические резонаторы, микроволновая керамика, СВЧ-техника, твердые растворы, сложный перовскит

I. ВВЕДЕНИЕ

Неотъемлемой частью современной радиоэлектроники являются диэлектрические резонаторы (ДР), применяющиеся в частотных детекторах, фильтрах и осцилляторах, в спутниковых системах и системах вещания [1]. Внедрение ДР в производство радиоэлектронной техники позволило существенно улучшить не только массогабаритные характеристики изделий, но и их частотную селективность, так как собственные потери в диэлектриках малы [1, 2].

К ключевым свойствам материалов для ДР относятся относительная диэлектрическая проницаемость ε_r и добротность Q (или Q·f, где f – резонансная частота). Относительная диэлектрическая проницаемость обычно находится в диапазоне от 20 до 100. Добротность Q, являющаяся величиной, обратной тангенсу угла диэлектрических потерь tgδ при выбранной частоте, должна быть как можно выше для максимальной селективности сигналов [3]. Для керамики эта величина непостоянна и может уменьшаться с ростом частоты, что связано со статистически большим количеством дефектов кристаллической структуры в образце большего размера и диэлектрической релаксацией [4].

Исследования, связанные с микроволновыми диэлектриками, ведутся уже более полувека и позволили обнаружить множество материалов этой группы для новых областей применения и разработки новых технологий [5]. Однако до сих пор ведутся активные поиски высокодобротных материалов для С – диапазона (3,4 − 8 ГГц) [6]. С-диапазон активно используется в спутниковой связи, радарах, системах навигации и других беспроводных технологиях. С развитием 5G, интернет вещей и спутниковой связи спрос на стабильные и эффективные решения в этом диапазоне только растет. Одним из перспективных керамических материалов для С-диапазона является $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, поскольку он обладает ε_r = 40 и Q·f свыше 50000 [7]. Однако такие значения добротности зачастую оказываются недостаточными для реализации фильтров с максимальной селективностью сигнала, особенно в условиях жёстких требований к полосе пропускания и подавлению соседних каналов. Для сложных перовскитов структуры типа $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$, которым является (BZN), имеющих упорядоченную структуру, изменение катионного состава на позиции А открывает возможности для тонкой настройки структурных и диэлектрических характеристик. Например, замещение Ba^{2+} на Sr^{2+} (твердые растворы $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) активно исследовалось в ряде работ [8, 9], поскольку ионы стронция имеют меньший ионный радиус, что влияет на параметры решётки и степень упорядоченности В-катионов. При этом эффект от замещения не является линейным: при определённых концентрациях Sr^{2+} наблюдается улучшение добротности, тогда как дальнейшее увеличение содержания стронция может приводить к росту потерь из-за нарушения упорядоченной структуры или появления дефектов. Поэтому актуальной задачей становится определение оптимальной концентрации Sr^{2+}, которая позволит

достичь максимального значения Q·f при сохранении стабильности диэлектрических свойств в С – диапазоне.

II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определены оптимальные параметры синтеза $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZN) и $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (SZN). Методом твердофазной реакции при 1100 °С в течение 2 ч синтезированы однофазные исходные компоненты для получения ряда твердых растворов на основе $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, где x = 0,00; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00. Полученные порошки измельчали в планетарной мельнице до среднего размера частиц менее 1 мкм. Затем проводили обжиг в воздушной среде без засыпки для BZN и SZN при 1300 °С − 1500 °С для твердых растворов при 1500 °С в течение 4 ч. Во избежание испарения цинка из системы так же проводили обжиг в воздушной среде в засыпке из оксида цинка в течение 1450 °С в течение 4 ч.

Исследование образцов проводилось методами рентгенофазого анализа и сканирующей электронной микроскопией. Рентгенограммы получали с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра PowDIX 600 (ЗАО «ЛИНЕВ АДАНИ», Республика Беларусь). В качестве материала анода используется Cu с Ni-фильтром, анодное напряжение – 30 кВ, анодный ток – 10 мА. Съемку проводили в диапазоне 2θ: 5-80° со скоростью 3,5 °/мин с шагом 0,01°. Микроструктуру керамических образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zem 15C (Zeptoops, Китай). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, увеличение х500. Кажущуюся плотность керамики определяли методом Архимеда, относительную высчитывали отношением кажущейся плотности к истинной. За истинную плотность материалов принимали значения для $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 6,5 г/см^3, для $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 5,7 г/см^3, для твердых растворов высчитывали по правилу аддитивности исходя из плотностей и соотношения выбранных компонентов. Определение диэлектрических характеристик (Q и ε_r) проводили с помощью векторного анализатора электрических цепей E5071C на частотах 3,3 – 4,2 ГГц.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В диапазоне температур 900 − 1100 °С определены оптимальные условия синтеза компонентов (BZN и SZN) для получения керамических материалов на основе твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Для полученных однофазных BZN и SZN рассчитаны параметры ячейки. Проведено исследование параметров обжига на фазовый состав и плотность компонентов. В отличие от SZN, в системе BZN количество примеси, связанной с испарением цинка, выше. Установлено, что скорость испарения оксида цинка в системе с барием выше, поскольку уже при 1450 ℃ наблюдается снижение плотности и увеличение открытой пористости. После обжига твердых растворов без использования засыпки обнаружены примесные фазы, в том числе Ba5(Nb4O15,33). Их наличие также связано с испарением цинка из системы. Получены зависимости относительной плотности и диэлектрических характеристик материалов от содержания Sr2+. Наибольшие значения добротности достигнуты у систем состава $Ba_{0,7}Sr_{0,3}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba_{0,65}Sr_{0,35}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba_{0,6}Sr_{0,4}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, что обусловлено высокой относительной плотностью. Установлено, что наиболее интенсивно процесс испарения цинка проходит в твердых растворах с большим содержанием Ba^{2+}, из-за чего у ряда образцов низкая относительная плотность, а, следовательно, и низкая добротность. Во избежание испарения цинка обжиг заготовок $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 1) проводили при 1450 ℃ в течение 4 ч в плотно закрытых корундовых тиглях с засыпкой из оксида цинка и из порошка того же состава. Изучено влияние засыпки на диэлектрические характеристики керамики. В отличие от образцов, обожженных без засыпки, в полученной серии твердых растворов с засыпкой из оксида цинка присутствует только примесь ZnO в количестве от 2 % до 3 % по массе. Помимо этого, относительная плотность образцов керамики составила 97 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование засыпки из оксида цинка оказывает положительное влияние на характеристики твердых растворов. Однако сканирующая электронная микроскопия поверхности образцов, обожжённых с засыпкой из ZnO, выявила локальные включения, обогащённые цинком. Их образование связано с миграцией частиц засыпки на поверхность образца в процессе высокотемпературного обжига. Наличие этих включений приводит к локальным неоднородностям диэлектрических свойств и, как следствие, к снижению добротности материала. Использование засыпки из порошка того же состава исключает этот эффект, поскольку химический потенциал компонентов засыпки и образца идентичен, что подавляет диффузионный перенос.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования определены оптимальные условия синтеза твёрдых растворов $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. и показано, что ключевой проблемой при обжиге является испарение цинка, ведущее к росту пористости и образованию примесных фаз; частичное замещение Ba^{2+} на Sr^{2+} (в диапазоне x = 0,3–0,4) в сочетании с обжигом в закрытых тиглях с засыпкой из порошка того же состава

позволяет достичь высокой плотности (до 97 %) и максимальной добротности, что делает такие керамики перспективными для СВЧ-устройств С-диапазона.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидий на осуществление государственной поддержки программ развития научных центров мирового уровня, выполняющих исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2026-328 от 06.05.2026 г.).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Mohanan P., Mridula S. Applications of Dielectric Resonators // Microwave Materials and Applications. – 2017. – P. 683-714. http://doi.org/10.1002/9781119208549

[2] Ильченко М.Е., Взятышев В.Ф., Гассанов Л.Г., Безбородов Ю.М., Бергер М.Н., Добромыслов В.С., Капилевич Б.Ю., Нарытник Т.Н., Федоров В.Б., Черний Б.С. Диэлектрические резонаторы //М.: Радио и связь, 1989. – 328 с.

[3] Freer R., Azough F. Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – No. 7. – P. 1433-1441. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.005.

[4] Li L., Chen X.M. Frequency-dependent Qf value of microwave dielectric ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – Vol. 97. – No. 10. – P. 3041-3043. https://doi.org/10.1111/jace.13199.

[5] Yang H. et al. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams //Journal of Advanced Ceramics. – 2021. – Vol. 10. – No. 5. – P. 885-932. https://doi.org/10.1007/s40145-021-0528-4.

[6] Wang X. et al. Ultralow-loss and temperature-stable microwave ceramics for C-band dielectric resonator antennas //Journal of the European Ceramic Society. – 2026. – Vol. 46. – P. 118605. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2026.118605

[7] Peng S., Zhang Y., Yi T. Research progress of Ba (Zn1/3Nb2/3) O3 microwave dielectric ceramics: a review //Materials. – 2023. – Vol. 16. – No. 1. – P. 423-430. http://doi.org/10.3390/ma16010423

[8] Shi F., Dong H. Correlation of crystal structure, dielectric properties and lattice vibration spectra of $(Ba_{1-x}Sr_x)(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solutions // Dalton Transactions. – 2011. – Vol. 40. – No. 25. – P. 6659-6667. http://doi.org/10.1039/c0dt01507e.

[9] Nomura S., Toyama K., Kaneta K. Dielectric Properties of Ceramics in the $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solutions // Japanese Journal of Applied Physics. – 1983. – Vol. 22. – No. S2. – P. 83. http://doi.org/10.7567/JJAPS.22S2.83/meta.

DEVELOPMENT OF A MICROWAVE CERAMIC MATERIAL FOR THE C-BAND

V.E. Bazarova, I.D. Akinshin, A.N. Khrustalev, L.A. Arbanas, E.D. Verkhova, A.A. Smirnova, E.K. Serova, A.B. Smirnov

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, BazarovaVE@yandex.ru

Abstract: the paper investigates solid solutions of $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ as promising high‑Q ceramic materials for microwave devices operating in the C‑band. The optimal conditions for the synthesis of BZN and SZN components have been determined within the temperature range of 900 – 1100 °C, and the parameters of the unit cell have been calculated. Samples of solid‑solution ceramics have been prepared and studied. It has been shown that partial substitution of Ba^{2+} with Sr^{2+} (at x = 0.3–0.4) contributes to achieving an increased relative density (97 %) and maximum quality factor of the material. It has been established that the optimal option is to use a powder of the same composition as the filler, which allows increasing the density to 97 % and avoiding the formation of surface inclusions that reduce the quality factor. The results obtained demonstrate the effectiveness of the combined approach (doping and optimization of firing conditions) for creating ceramics with improved dielectric characteristics.

Keywords: dielectric resonators, microwave ceramics, microwave technology, solid solutions, complex perovskite