

# MIKROVALOVNI KERAMIČNI MATERIALI

Matjaž Valant, Danilo Suvorov, Drago Kolar

**Ključne besede:** komunikacije mobilne, difuzija satelitska, vezja mikrovalovna, miniaturizacija, keramika dielektrična, keramika mikrovalovna, resonatorji dielektrični, frekvence resonančne, faktorji kakovosti, perovskiti,  $ZrTiO_3$  keramika mikrovalovna,  $SnTiO_3$  keramika mikrovalovna,  $Nd_2O_3$  keramika mikrovalovna

**Povzetek:** Zaradi miniaturizacije in optimizacije mikrovalovnih integriranih vezij se je pojavila potreba po mikrovalovnih komponentah, ki morajo biti kompaktno, zanesljive in poceni. V ta namen se je razvilo nekaj mikrovalovnih materialov, ki se danes uporabljajo kot dielektrični resonatorji, mikrovalovni filtri, substrati... Vgrajujejo se v satelitske antene, mikrovalovne pečice, radarje, mobilne telefone, pagerje ter ostalo mobilno telekomunikacijsko opremo. Zahtevane dielektrične lastnosti za takšne materiale so: primerna dielektričnost ( $>25$ ), visok faktor kvalitete ( $>4500$ ) in nizek temperaturni koeficient resonančne frekvence ( $\pm 1.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ). Mikrovalovni materiali z dielektričnostjo od 30 do 40 so večinoma keramike na osnovi  $(Zr,Sn)TiO_4$  ali perovskiti, kot na primer  $Ba(Sn,Mg,Ta)O_3$ . Višje dielektričnosti dosegamo s keramiko iz sistema  $BaO - Nd_2O_3 - TiO_2$ .

Na Institutu J. Stefan smo razvili mikrovaloven material iz sistema  $BaO - Nd_2O_3 - TiO_2$  z dodatkom  $Bi_2O$ . Lastnosti tega materiala so primerne za njegovo komercialno uporabo. Dielektričnost znaša 85, faktor kvalitete 4800 ter temperaturni koeficient resonančne frekvence  $0 \pm 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ .

## Microwave Ceramic Materials

**Keywords:** mobile communications, satellite broadcasting, microwave circuits, miniaturization, dielectric ceramics, microwave ceramics, dielectric resonator, resonant frequency, quality factor, perovskites,  $ZrTiO_3$  microwave ceramics,  $SnTiO_3$  microwave ceramics,  $Nd_2O_3$  microwave ceramics

**Abstract:** Recent advances in mobile telecommunications and satellite broadcasting have created the need for new frequency channels. From the viewpoint of applications lower frequency bands are already heavily occupied, and therefore a further move up to higher frequencies is necessary. This fact is stimulating progress in microwave integrated - circuit technology. Miniaturization and optimization of such circuits creates demands for new components which have to be compact, reliable and of low cost. Microwave dielectric ceramics represents such a group of components. Satellite antennas, radar, mobile telephony, pagers, microwave ovens etc. are some of our everyday devices which include microwave ceramic parts. Band stop and band pass filters, microwave substrate and dielectric resonators for frequency stabilization of microwave oscillators (fig. 1) have been developed. The quality of such devices depends primarily upon the dielectric properties of the material. These properties include a suitable permittivity ( $>25$ ), a high unloaded Q ( $>4500$ ) and a low temperature coefficient of resonant frequency ( $\pm 1.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) (fig. 4). A number of ceramics have been developed for different applications. Microwave components based on  $(Zr,Sn)TiO_4$  (fig. 5) and  $Ba_2Ti_9O_{20}$  ceramics with permittivity from 30 up to 40 represent one group of materials, developed in the past. New materials with significantly higher unloaded Q ( $>10^5$ ) or with very high permittivity (90) have been developed in the last decade. Examples are perovskite - type oxides ( $Ba(Sn,Mg,Ta)O_3$ ) and ceramics based on the  $BaO - Nd_2O_3 - TiO_2$  system (fig.6) with high permittivity.

Extensive studies in development of materials from the  $BaO - Nd_2O_3 - TiO_2$  system with different additives have been made at the J. Stefan Institute in the last years. Optimization of composition, chemical processing and sintering parameters lead us to ceramics which satisfy commercial demands. Three different processing routes were explored as well as the effect of few additives. Final properties obtained were a permittivity of 85, an unloaded Q of 4800 and a temperature coefficient of resonant frequency of  $0 \pm 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  (fig. 7,8).

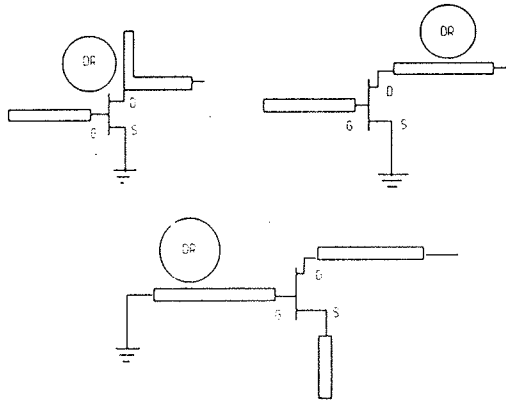
### UVOD

Mikrovalovni dielektrični materiali so materiali s posebnimi dielektričnimi lastnostmi, primernimi za uporabo v mikrovalovnem frekvenčnem območju. Zahtevane dielektrične lastnosti teh materialov so predvsem primerna dielektrična konstanta, ki je navadno med 25 in 90, nizke dielektrične izgube oziroma visok faktor kvalitete, imenovan tudi faktor dobrote (od 5000 do 200000 pri 1 GHz) ter zelo dobra temperaturna stabilnost resonančne frekvence (pri večini komercialnih izdelkov se resonančna frekvenca spreminja s temperaturo le za  $\pm 1.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ). Zahtevnost razvoja takšnih materialov nam kaže podatke, da imajo temperaturno najbolj stabilni dielektriki, ki se uporabljajo za keramične kondenzatorje, koeficient

temperaturne stabilnosti dielektrične konstante v območju  $\pm 30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , faktor kvalitete pa ne preseže 500.

Možnosti uporabe mikrovalovnih dielektričnih materialov zajemajo široko področje saj se kot npr. mikrovalovni resonatorji, filtri ali substrati uporabljajo v satelitskih antenah, mobilni telekomunikacijski opremi (mobilni telefoni, pagerji), mikrovalovnih pečicah, radarskih detektorjih itd.

Izraz dielektrični resonator je prvi uporabil Richtmyer leta 1939 za nemetalizirane dielektrične elemente, ki so funkcionirali podobno kot do takrat že znani votliniski resonatorji (1). Šele konec šestdesetih let se dielektrične resonatorje prvič uporabi kot resonančne elemente, konec sedemdesetih pa je sledil pravi prodor mikroval-



Sl. 1: Osnovne konfiguracije mikrovalovnih oscilatorjev z dielektričnim resonatorjem

keramike. Razvoj prvega temperaturno stabilnega mikrovalovnega dielektričnega materiala z nizkimi dielektričnimi izgubami na osnovi BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> je omogočil miniaturizacijo mikrovalovnih vezij in jih hkrati pocenil. Danes je razvit širok spekter mikrovalovnih materialov za uporabo v frekvenčnem območju od približno 1 GHz do več kot 10 GHz.

### Delovanje mikrovalovnega dielektričnega resonatorja

Keramični element funkcionira kot resonator zaradi interne refleksije elektromagnetnih valov na meji med visokodielektričnim materialom in zrakom (2, 3, 4). Pojav povzroči omejitve energije na notranjost in neposredno bližino resonatorja ter tudi specifično obliko elektromagnetnega polja. V notranjosti resonatorja z dielektričnostjo nad 30 se nahaja približno 80% energije, oblika polja pa je odvisna od vrste vzbujenega rodu. Vsako elektromagnetno polje vzbujenega rodu je na določen način polarizirano kar nam označujejo oznake rodov:

TE ... transverzalno električno valovanje

TM ... transverzalno magnetno valovanje

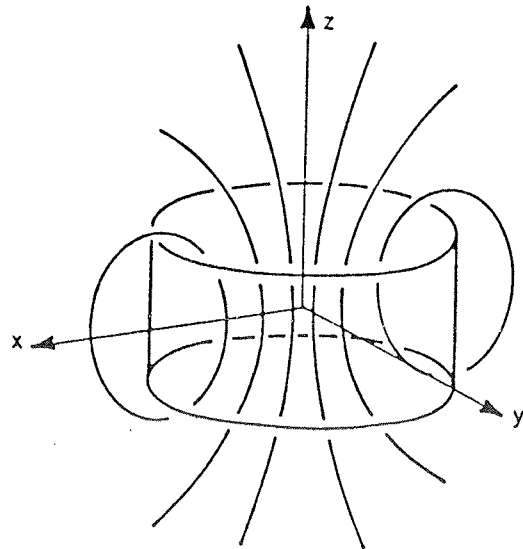
EH in HE ... hibridne oblike polarizacije

Vsak rod ima svojo karakteristično frekvenco, imenovano resonančna frekvenco. Pri tej frekvenci se v resonatorju tvori stojno valovanje, ki bi se moralo ohraniti neskončno dolgo, če bi bil resonator idealen (brez izgub) in polje brez radiacije. V resnici se polje ohranja le nekaj časovnih period.

Resonator z zelo majhnimi dielektričnimi izgubami ima zelo ozko definirano resonančno frekvenco. To nam omogoča izbor zelo ozkih resonančnih pasov, kar je posebej pomembno pri telekomunikacijskih napravah. Velikost resonančne frekvence je neposredno pogojena s frekvenčnim delovnim območjem določene aplikacije.

Resonančna frekvenca je funkcija:

- dielektričnosti materiala,
- dimenzij resonatorja in
- vrste vzbujenega rodu.



Sl. 2: Magnetne silnice resonatorskega rodu TE<sub>018</sub> v dielektričnem resonatorju

### Lastnosti mikrovalovnega dielektričnega materiala

Za praktično delo je podanih več približnih zvez, ki omogočajo dokaj dober vpogled v relacije med lastnostmi materiala. Njihova veljavnost je omejena na cilindrične resonatorje z vzbujenim TE<sub>018</sub> rodом, zato se z debelino resonatorja prilagodimo čimbolj selektivnemu vzbujanju tega rodu. Frekvenčni interval med TE<sub>018</sub> in ostalimi rodovi je največji, ko je razmerje med višino in premerom resonatorja okoli 0.4, zato bo ravno to razmerje najugodnejše za merjenje mikrovalovnih lastnosti dielektričnih resonatorjev.

Prva od teh približnih relacij je zveza med resonančno frekvenco ( $f_r$ ), dielektrično konstanto in premerom (D) resonatorja :

$$f_r = c / (D\sqrt{\epsilon}) \quad (1)$$

c .... hitrost svetlobe (m/s)

Iz enačbe vidimo, da lahko dobimo načeloma vsako resonančno frekvenco samo s spreminjanjem dimenzije resonatorja. Tako npr., če potrebujemo nižjo resonančno frekvenco, zvečamo premer. Ker pa je za izdelavo elektronskih elementov potrebna tudi primerna velikost resonatorja, moramo najprej z dielektričnostjo materiala grobo določiti velikostni razred resonančne frekvence, šele nato pa jo točno definirati z dimenzijo resonatorja.

Temperaturni koeficient resonančne frekvence ( $T_f$ ) poda relativno spremembo resonančne frekvence pri spremembi temperature za 1K:

$$T_f = \frac{f_T - f_{293K}}{(T - 293K) f_{293K}} \quad (2)$$

Pri standardnih proizvodih  $T_f$  ne presega  $\pm 1.5$  ppm/K oziroma ima za posebne namene natančno določen  $T_f$ .

Če enačbo za resonančno frekvenco odvajamo po temperaturi (upoštevamo, da sta tudi dielektričnost in premer funkciji temperature) in dobljen izraz delimo z izrazom za resonančno frekvenco, dobimo zvezo:

$$T_f = -(\alpha + 0.5 T_k) \quad (3)$$

$\alpha$ ... linearni temperaturni koeficient raztezka

$T_k$ ... temperaturni koeficient dielektričnosti

Ker izhajamo iz približka, podaja zveza slabo kvantitativno sliko, je pa zato kvalitativno toliko bolj pomembna. Vidimo, da moramo pri zmanjševanju  $T_f$  uporabljati podatke, ki ustrezno zmanjšujejo  $T_k$  z nasprotne strani.

Faktor kvalitete, imenovan tudi faktor dobrote, nam daje razmerje med shranjeno energijo in izgubljeno energijo v enem časovnem ciklusu (12). Definiran je:

$Q = 2\pi \times$  (maksimalna shranjena energija / povprečna izgubljena energija v enem ciklusu)

Neobremenjen faktor Q ( $Q_0$ ) podaja samo delež lastnih energijskih izgub sistema in je definiran z enačbo:

$$1/Q_0 = 1/Q_c + 1/Q_d + 1/Q_r \quad (4)$$

$Q_c$  .... faktor Q prevodnika

$Q_d$  .... faktor Q dielektrika

$Q_r$  .... radiacijski faktor Q

Obremenjen faktor Q ( $Q_l$ ) izraža izgubo energije vgrajenega resonatorja:

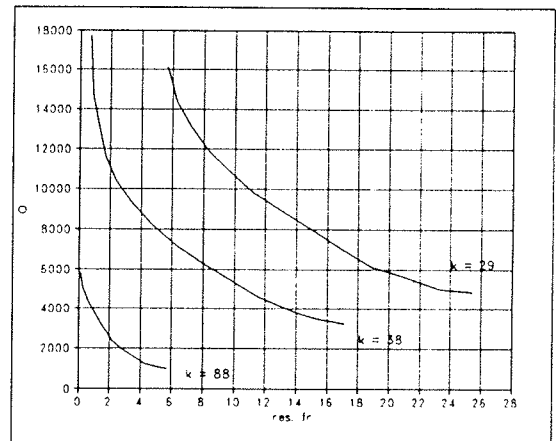
$$Q_l = Q_0 + Q_{ext} \quad (5)$$

$Q_{ext}$  .... zunanji faktor Q (izguba energije na zunanji opremi)

Izkaže se, da lahko višje faktorje kvalitete dobimo pri materialih z nižjo dielektričnostjo (5). Hkrati vidimo, da se faktor Q niža z resonančno frekvenco resonatorja. Približno velja celo zveza  $Q \times f_r = konst$  (slika št. 3).

Poleg same narave dielektričnega resonatorja je faktor Q odvisen še od mnogih drugih dejavnikov. Če je površina resonatorja polirana, je sipanje EM polja manjše. Tudi mikrostrukturne analize so pokazale nekaj mehanizmov, ki zmanjšujejo faktor Q. Talina pri sintranju povzroči koncentracijo nečistoč na meji med zrni, kar seveda znižuje Q. Naslednji, zelo važen mehanizem, je

posledica nehomogenosti materiala. Področja z različno sestavo imajo po sintranju različen lokalni termični koeficient raztezka. Pri ohlajanju se področja različno krčijo in pri tem se tvorijo mikrorazpoke. V njih prodira vlaga, ki zmanjšuje faktor Q.



Sl. 3: Faktor kvalitete v odvisnosti od resonančne frekvence in dielektričnosti

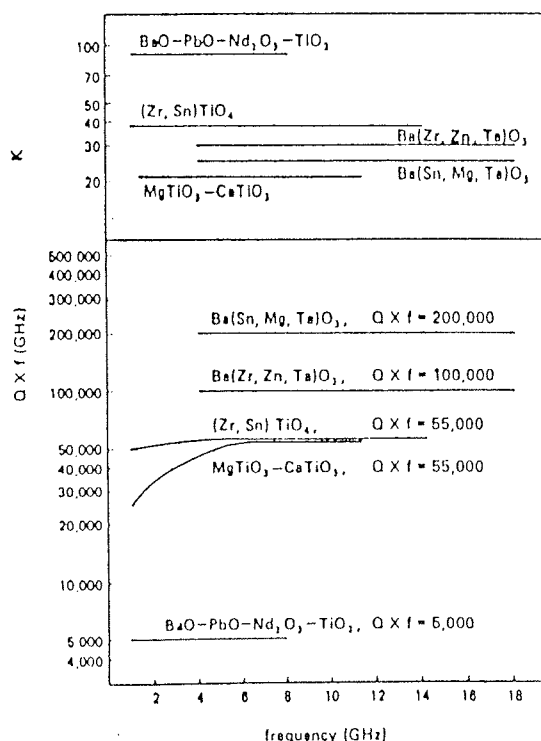
## MATERIALI

Ker je od dielektričnosti odvisna resonančna frekvence in s tem tudi lastnosti in uporaba mikrovalovnih keramičnih materialov, so v rabi različni mikrovalovni materiali z dielektričnostmi od 25 do 90 (slika št.4).

Prvi material, ki so ga preiskovali kot dielektrični resonator je bil  $TiO_2$ , ki ima pri dielektričnosti 104 odličen faktor kvalitete (14600), vendar zelo visok temperaturni koeficient resonančne frekvence (427 ppm/K).  $T_f$  so poskušali znižati z različnimi dodatki, vendar zaželenih rezultatov niso dosegli (9).

V zadnjem času je bil dosežen izreden napredek pri razvoju mikrovalovne keramike z visokim faktorjem kvalitete, ki presega  $10^4$  in je uporabna pri frekvencah od 10 - 30 GHz. Ti keramični materiali imajo predvsem kompleksno perovskitno strukturo s strukturo formulo  $A(B_xB'_{1-x})O_3$  ( $A = Ba, Sr, Ca$ ;  $B = Mg, Zn, Nd, La, Sm$ ;  $B' = Ta, Nb$ ). Temperaturni koeficient resonančne frekvence je mogoče uravnati z zamenjavo kationov tipa B in B' z oktaedričnimi substituenti kot so npr. Ni, Co, Zr, Sn. Dopiranje z Mn dvigne faktor kvalitete, medtem ko na dielektričnost in temperaturno stabilnost resonančne frekvence bistveno ne vpliva v kolikor je dodatek majhen (10).

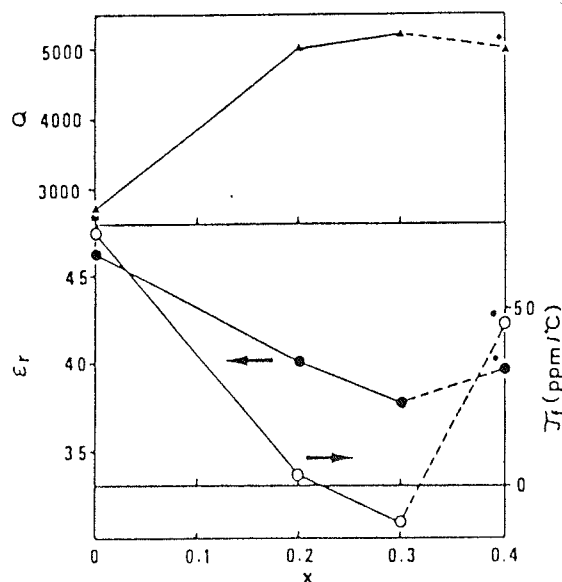
Trdna raztopina  $ZrTiO_3 - SnTiO_3$  ima dielektričnost okoli 40, nizke dielektrične izgube in temperaturno odvisnost resonančne frekvence, ki jo je možno dobro kontrolirati. Za izboljšanje sintranja in kompenzacijo električnih lastnosti navadno uporabljajo dodatke kot npr.  $ZnO, NiO, La_2O_3$  ali  $Fe_2O_3$  (11). Nadaljnje raziskave se osredotočajo predvsem na zmanjšanje vsebnosti nečistoč in



Sl. 4: Frekvenčna odvisnost dielektričnosti in ( $Q \times f$ ) za različne mikrovalovne dielektrične materiale

mrežnih defektov v keramiki. Fazna transformacija  $ZrTiO_3$ , ki je bila opažena pri temperaturah pod  $1200^\circ C$ , je transformacija tipa urejeno-neurejeno. Prehod iz visokotemperaturne faze z naključno ureditvijo kationov v nizkotemperaturno fazo je počasen in združen s postopnim zmanjševanjem c-osi zaradi delne ureditve kationov. Zmanjšanje c-osi je vzrok manjši ionski polarizaciji, kar povzroči nižjo dielektrično konstanto. Faktor kvalitete je odvisen predvsem od primankljaja kisika v kristalni mreži. Substitucijsko vgrajen kositer v trdni raztopini delno stabilizira visokotemperaturno fazo, kar omogoča, da s sistematičnim spreminjanjem sestave trdne raztopine dobimo mikrovalovno keramiko s kontroliranim temperaturnim koeficientom dielektričnosti in resonančne frekvence.

Mikrovalovna materiala  $BaTi_4O_9$  in  $Ba_2Ti_9O_{20}$  sta kmalu po razvoju  $(Zr,Sn)TiO_4$  keramike izgubila pomembno vlogo zaradi prenizkega faktorja kvalitete (12). Novejše raziskave so pokazale, da je mogoče faktor kvalitete izboljšati s kemično in termično obdelavo prahu in z dodatkom  $MnO_2$  ter  $WO_3$ . Ovržena je bila predpostavka, da faktor kvalitete kontrolirajo intrinzični izgubni mehanizmi, povezani s kristalno strukturo. Vzrok za nizek faktor kvalitete je v surovinah, ki so se uporabljale za pripravo keramike te vrste. 99.5%  $TiO_2$ , navadno anatas, vsebuje okoli 0.1%  $SiO_2$  ali fosfatov, ki nižajo faktor kvalitete. Če uporabimo 99.9% rutil je faktor kvalitete znatno boljši. Dodatek  $MnO_2$  in  $WO_3$  le eliminirata vpliv nečistoč, na keramiko iz zelo čistih surovin pa nimata posebnega vpliva. V primeru  $Ba_2Ti_9O_{20}$  na faktor kvalitete zelo vpliva tudi primankljaj kisika. Posebno pozornost je zato potrebno posvetiti procesu termične obde-



Sl. 5: Odvisnost dielektričnih lastnosti od x v keramiki tipa  $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$  (merjeno pri 10GHz)

lave, saj se je mogoče z ustrezno oksidacijsko atmosfero izogniti redukciji  $Ba_2Ti_9O_{20}$ . Po kalciniranju surovin za izdelavo keramike tega tipa lahko lokalno dobimo tudi druge barijeve polititanate. Posebno moteči so polititanati z visoko vsebnostjo barija (npr.  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ ), ki pa so v mineralnih kislinah dobro topni in jih lahko uspešno izlužimo iz slabše topnih polititanatov z nižjo vsebnostjo barija. Temperaturno stabilnost resonančne frekvence uravnavamo s tvorbo zmesne keramike  $BaTi_4O_9$  in  $Ba_2Ti_9O_{20}$  in z dodajanjem  $SnO_2$ .

Razvoj mikrovalovnih elektronskih sistemov, ki delujejo v območju frekvenc 0.4 do 3 GHz, je povečal zanimanje za mikrovalovno keramiko z visoko dielektrično konstanto, s katero lahko ohranimo primerno majhno dimenzijo resonatorja. To je predvsem keramika iz sistema  $BaO - TiO_2 - Re_2O_3$  (oksidi redkih zemelj). Kolar s sodelavci (13, 14) je okarakteriziral dielektrične lastnosti sistema  $BaO - Nd_2O_3 - TiO_2$  že leta 1978 in nato tudi dokazal, da dobimo z dodatkom  $Bi_4Ti_3O_{12}$  k sestavi 1:1:5 ( $BaO:Nd_2O_3:TiO_2$ ) in 1:1:4 keramiko z nizkim temperaturnim koeficientom dielektričnosti. Kot dodatek za izboljšanje temperaturne stabilnosti se lahko uporablja tudi  $PbO$  (oziroma  $PbTiO_3$ ) in  $Bi_2O_3$  (oziroma Bi-titanat).

Tabela 1: Mikrovalovne karakteristike osnovnih komponent sistema  $BaO - PbO - Nd_2O_3 - TiO_2$  (15)

spojina	$\epsilon_r$	Q (pri 3 GHz)	$T_f$ (ppm/ $^\circ C$ )
$BaNd_2Ti_4O_{12}$	80.8	3500	93
$(Ba_{1,2}, Pb_{1,2})Nb_2Ti_4O_{12}$	89.9	1900	55
$Nd_2Ti_2O_7$	36.5	1100	-118
$Nd_2Ti_4O_{11}$	39.3	3800	60
$TiO_2$	104.1	14600	427

