

Raziskave mikrostrukture in dielektričnih lastnosti v sistemu $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3

Microstructure and Dielectric Properties in the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - LaAlO_3 System

Škapin S.¹, M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar, IJS, Ljubljana

Težnja po izboljšanju električnih lastnosti keramičnih materialov v mikrovalovnem frekvenčnem področju narekuje intenziven razvoj novih materialov. Perovskitna spojina $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ s stehiometrično sestavo ni obstojna. Za popolno stabilizacijo le-te pri 1400°C zadostuje dodatek 4 mol. % LaAlO_3 . Nato tvorita spojini trdno raztopino v celotnem koncentracijskem območju. Izbrane sestave trdne raztopine, bogate z $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, imajo v mikrovalovnem frekvenčnem območju vrednost dielektrične konstante od 63 do 77, faktor kvalitete od 23 000 do 30 000 (nekaterne sestave do 80 000 ob ustrezno nižji dielektričnosti) ter imajo visoko temperaturno stabilnost resonančne frekvence $T_f < 125 \text{ ppm}/^\circ\text{K}$.

Ključne besede: dielektrični materiali, mikrovalovne lastnosti, keramika, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, LaAlO_3 , perovskiti

A strong tendency to improve electrical properties of ceramics materials in microwave frequency range leads to intensive development of new materials. The perovskite $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (abbreviated: LT_3) structure is known as unstable at stoichiometric composition. 4 mol. % of LaAlO_3 as addition fully stabilizes LT_3 perovskite structure (at 1400°C). After that the both compounds form a perovskite-type solid solution in whole range of concentration, characterised by usefull electric properties in microwave frequency range such as a dielectric constant from 63 to 77, quality factor 23 000 to 30 000 (some compositions even 80 000 but with lower permittivity) and they are high temperature stable at resonant frequency with $T_f < 125 \text{ ppm}/^\circ\text{K}$.

Key words: microwave dielectrics, ceramics, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, LaAlO_3 , perovskites

Uvod

Perovskitne oziroma perovskitnim-podobne spojine imajo karakteristične lastnosti, zaradi katerih se ti materiali uporabljajo v sodobni elektroniki. Z namenom, da bi se te lastnosti še izboljšale, da bi odkrili nove ustrežnejše (ekologija) in cenejše materiale je namenjeno njihovem razvoju obsežno razvojno delo. V zadnjih dveh desetletjih je bil v skupini funkcijske keramike opazen največji razvoj na področju mikrovalovne dielektrične keramike. Odločujoče karakteristike tovrstnih materialov so dielektrična konstanta, ki naj bi bila čim višja, visok faktor kvalitete in čim višja temperaturna in frekvenčna stabilnost.

Stehiometrična spojina $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (krajše: LT_3) ni stabilna, pri žganju te sestave pri temperaturi nad 1200°C nastajata spo-

jini $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in $\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{23}$. Hipotetična struktura je perovskitna z 1/3 vrzeli na mestih La, ki so porazdeljene na vsaki drugi (001) ravnini, kar povzroča superstrukturno ureditev vzdolž c osi. Abe in Uchino¹ sta prva podala opis strukture in stabilizacije spojine LT_3 . Zmes $\text{La}_2\text{O}_3:3\text{TiO}_2$ sta žgala v atmosferi H_2/CO_2 . Pri takih pogojih se del Ti^{4+} reducira v Ti^{3+} , kar stabilizira spojino LT_3 . V odvisnosti od razmerja plinskih komponent se spreminja tudi struktura LT_3 , ki prehaja iz ortorombske v tetragonalno in pri višji stopnji redukcije v kubično strukturo. Zaradi prisotnega Ti^{3+} ima spojina visoko električno prevodnost in je neprimerna za uporabo kot dielektrik.

Monokristalno obliko LT_3 so Japonski avtorji² pridobili s kaljenjem zmesi $\text{La}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ v talini $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. V tem primeru so lahko dobili tetragonalno ($T_{\text{taline}}=950^\circ\text{C}$) ali kubično ($T_{\text{taline}}=1000^\circ\text{C}$) strukturo LT_3 . Zaradi visoke električne prevodnosti tako dobljenih monokristalov dopuščajo avtorji možnost, da se vgradi v perovskitno strukturo Na in K iz taline in jo

¹ mag. Srečo ŠKAPIN, dipl. inž. kem. tehn.,
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

stabilizirata. Znanе so namreč spojine tipa $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{1/3}\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)¹. To predpostavko smo potrdili v našem laboratoriju z EDX analizo površine monokristalov dobljenih po zgoraj opisani metodi. V najnovejšem delu iz našega laboratorija¹, ki podaja rezultate reziskav ternarnega sistema Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 je bilo dokazano, da se lahko spojina LT_3 popolnoma stabilizira tudi z dodatkom 4 mol.% LaAlO_3 (krajše: LA) pri 1400°C. Po stabilizaciji tvorita spojini LT_3 in LA trdno raztopino v celotnem koncentracijskem območju. Mehanizem vgradnje še ni povsem pojasnjen. Obetavne dielektrične lastnosti sestav na veznici LT_3 -LA so vzpodbudile dodatnejšo raziskavo vpliva temperature in atmosfere med žganjem na dielektrične lastnosti tovrstne keramike v mikrovalovnem frekvenčnem področju.

Priprava in analiza vzorcev

Vzorcai so bili pripravljени iz oksidov La_2O_3 , TiO_2 in Al_2O_3 , stisnjeni v obliki valjev, kalcinirani pri 1300°C in po ponovnem drobljenju in mletju še pri 1350°C, obakrat po 15 ur. Tablete ustrezne velikosti za kasnejše merjenje dielektričnih lastnosti pri visokih frekvencah so bile žgane 33 ur pri različnih temperaturah od 1300 do 1425°C, za optimizacijo procesa sintranja z ozirom na dosežene dielektrične lastnosti. Končno žganje smo izvedli v atmosferi zraka in kisika.

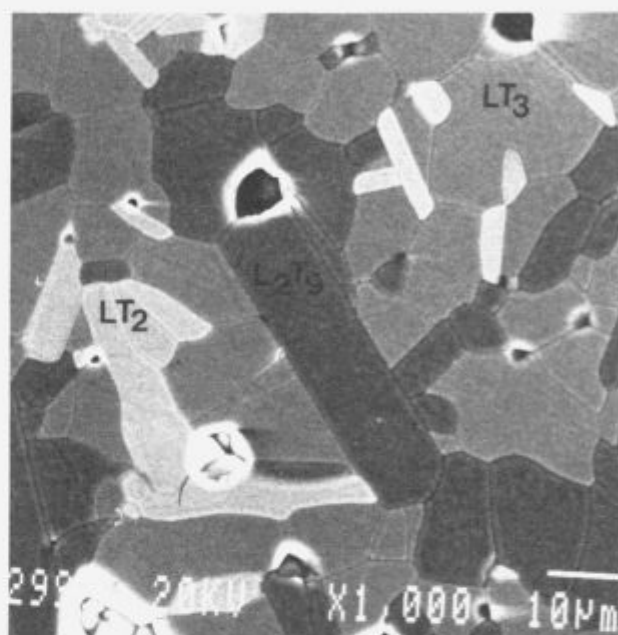
Mikrostrukturno analizo vzorcev smo naredili z elektronskim mikroskopom Jeol JXA 840A. Meritve mikrovalovnih dielektričnih lastnosti so potekale po metodi zapre resonančne strukture na transmisijski način. Vzorec, nameščen v sredino resonančne komore vzbujamo z oscilatorjem Avantek DT 2500 in merimo odziv z analizatorjem Tektronix 2754 P. Dielektrično konstanto izračunamo iz resonančne frekvence po Itoh-Rudokasovem modelu.

Rezultati in diskusija

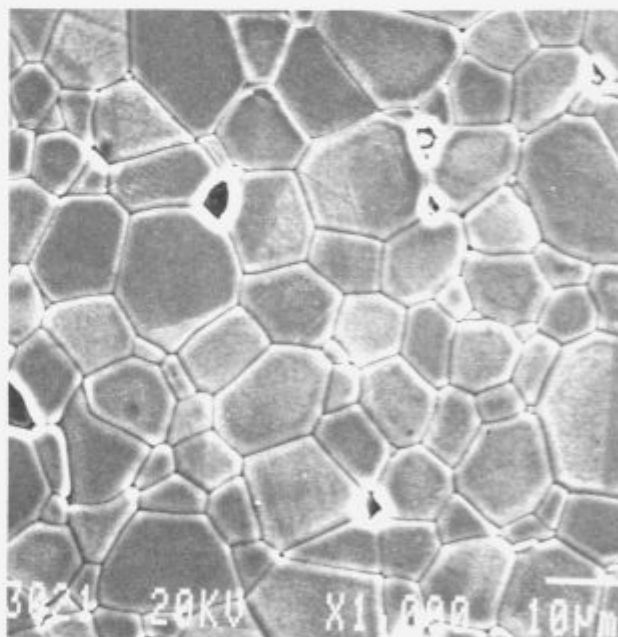
Opisane raziskave se nanašajo na analizo keramičnih materialov na osnovi sistema $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - $x\text{LaAlO}_3$ ($x=0,02, 0,04, 0,06$ in $0,10$) s poudarkom na razvoju in analizi mikrostrukture med sintranjem in doseženimi dielektričnimi lastnostmi v mikrovalovnem frekvenčnem področju. Iz **tabele I** je razvidno, da obstaja v lastnostih vzorcev zveznost spreminjanja dielektričnih lastnosti glede na spremembo sestave. Temperatura sintranja, pri kateri je dosežena najvišja dielektrična konstanta, se z vsebnostjo LA rahlo veča, čeprav pri vzorcih žganih v kisiku tega pojava ni zaznati. Za najvišjo dielektričnost keramike je potrebna temperatura žganja v kisiku nekoliko višja kot na zraku. **Tabela I** kaže, da dielektričnost keramike, sintrane v zračni atmosferi narašča do 4 mol.% dodanega LA, nato pa zopet zvezno, čeprav počasi pada. Mikrostrukturna analiza kaže, da pri sestavi 0,96 LT_3 :0,04LA obstaja popolna stabilizacija perovskitne oblike LT_3 ; pri manjši koncentraciji LA je keramika trofazna, (prisotne faze so LT_3 , $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), (slika 1a), nad 4 mol.% LA pa preide v enofazno strukturo perovskitne trdne raztopine LT_3 -LA, (slika 1b).

Skladno s spreminjanjem dielektričnosti se spreminja tudi faktor kvalitete Q, temperaturni koeficient resonančne frekvence in resonančna frekvenca sama. Ker so bili merjeni vzorci enakih dimenzij, lahko iz **tabele I** ugotovimo, da s spreminjanjem dielektričnosti vzorcev narašča resonančna frekvenca in njena temperaturna stabilnost. Istočasno naraste tudi faktor kvalitete oziroma Q x f.

Sintranje v atmosferi kisika nekoliko zviša dielektričnost keramike. Izboljša se tudi temperaturna stabilnost resonančne frekvence. Faktor kvalitete oziroma Q x f se bistveno ne razlikuje glede na atmosfero sintranja.



a)



b)

Slika 1: Sliki podajata posnetka mikrostruktur vzorcev sistema LT_3 -LA z: a) 2 mol.% dodatka LA, kjer so vidne tri faze (temna faza je spojina $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$, svetla faza je $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, medtem ko je siva faza stabiliziran spojina LT_3) in b) 4 mol.% LA, kjer je perovskitna struktura popolnoma stabilizirana

Figure 1: SEM micrographs of samples of LT_3 -LA system, sintered at 1400°C, and containing of a) 2 mol.% LaAlO_3 , all three phases are present (dark phase is $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$, light phase is $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and gray phase is compound LT_3), and b) 4 mol.% LA, the perovskite structure of LT_3 is fully stabilized

Tabela 1: Pregled najvišjih vrednosti dielektrične konstante (DK), resonančna frekvenca (f_r), temperaturni koeficient resonančne frekvence (T_r) in faktor kvalitete (Q f), ki jih imajo sestave na veznici $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$

x LA (mol.%)	T sintranja (°C)		DK		f_r (GHz)		Q x f		T_r (ppm/°K)	
	zrak	kisik	zrak	kisik	zrak	kisik	zrak	kisik	zrak	kisik
2	1325	1375	57.77	56.98	5.1499	5.356	10320	11160	64	101
4	1325	1375	71.85	76.39	4.4925	4.4251	23900	24000	123	120
6	1325	1350	67.60	67.987	4.7270	4.6953	29510	28500	96	93
10	1350	1375	63.80	65.33	4.9055	4.9081	24730	22800	82	72

Sklepi

Keramični materiali na osnovi sistema $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-\text{LaAlO}_3$ po sintranju pri temperaturah od 1325°C do 1400°C kažejo visoke vrednosti dielektrične konstante v mikrovalovnem frekvenčnem območju. Tudi faktor kvalitete je visok. Zaradi nasprotnih vrednosti temperaturne odvisnosti resonančne frekvence (LT_r ima

pozitivno odvisnost, medtem ko ima LA negativno) lahko s spreminjanjem sestave uravnavamo temperaturno odvisnost resonančne frekvence, ne da bi uporabili že znane dodatke na osnovi PbO ali Bi_2O_3 . Dosežene dielektrične lastnosti zapolnjujejo vrzel v vrsti že znanih materialov z dielektričnostjo med 20 in 40 ali nad 80. Zaradi enostavne priprave teh keramičnih materialov, so zelo primeren material za proizvodnjo. Prav tako je tudi možna modifikacija sestav z namenom doseči boljše lastnosti oziroma nižjo temperaturo sintranja.

Literatura

- ¹ M. Abe and K. Uchino, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, 147
- ² M. Yokoyama, T. Ota, I. Yamai and J. Takahashi, *J. Cryst. Growth*, 96, 1989, 490
- ³ A. G. Belous, L. G. Gavrilova, S. V. Polinecka, *Ukr. Khim. Zh.*, 50, 1984, 5, 460
- ⁴ S. Škapin, D. Kolar and D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 2359