

Д.А. Дурилин, О.В. Овчар, А.Г. Белоус

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ МАГНИЯ**

Изучено влияние частичного замещения магния кобальтом на микроструктуру и электрофизические свойства материалов на основе титанатов магния  $MgTiO_3$  и  $Mg_2TiO_4$ . Показано, что присутствие дополнительных фаз ухудшает диэлектрические свойства исследованных материалов. Наиболее высокие значения электрической добротности были получены в термостабильных композиционных диэлектриках на основе твердых растворов  $Mg_{2-2x}Co_{2x}TiO_4$ .

При разработке фильтрующих и генерирующих узлов для современных средств связи требуются материалы с низкими диэлектрическими потерями в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне и высокой электрической добротностью ( $Q=1/tg\delta$ ). Использование высокодобротных диэлектриков в качестве пассивных компонентов СВЧ — диэлектрических резонаторов, диэлектрических подложек, волноводов и антенн — позволяет значительно улучшить характеристики аппаратуры связи [1, 2], в частности, повысить ее чувствительность и избирательность.

В настоящее время известны композиционные диэлектрические материалы, полученные на основе соединений системы  $MgO—TiO_2$  [3–6]. В этой системе образуются два соединения, характеризующиеся низкими диэлектрическими потерями в СВЧ диапазоне — метатитанат магния ( $MgTiO_3$ ) и ортотитанат магния ( $Mg_2TiO_4$ ). На частоте  $10^{10}$  Гц величина электрической добротности для поликристаллических  $MgTiO_3$  и  $Mg_2TiO_4$  составляет около 20000 ( $tg\delta=5\cdot 10^{-5}$ ) [3, 7], что определяет возможность использования этих соединений при разработке современных СВЧ-компонентов. В то же время для компенсации высоких значений температурного коэффициента диэлектрической проницаемости ( $TK\epsilon=80—100\cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), характерных для  $MgTiO_3$  и  $Mg_2TiO_4$ , в состав материала вводят добавки  $Sr(Ca)TiO_3$ , для которых  $TK\epsilon \sim -2—4\cdot 10^{-4} K^{-1}$  [4–6]. Следует отметить, что созданные таким образом композиционные материалы отличаются более низкими величинами добротности ( $Q=3000—5000$  на частоте  $10^{10}$  Гц), что связано с влиянием низкодобротной кристаллической фазы  $Sr(Ca)TiO_3$ , а также присутствием в композите примеси  $MgTi_2O_5$  [3–5]. При частичном замещении магния кобальтом в системе  $(1-x)Mg_{0.95}Co_{0.05}TiO_3—xCaTiO_3$  авторами работы [4] были получены поликристаллические матери-

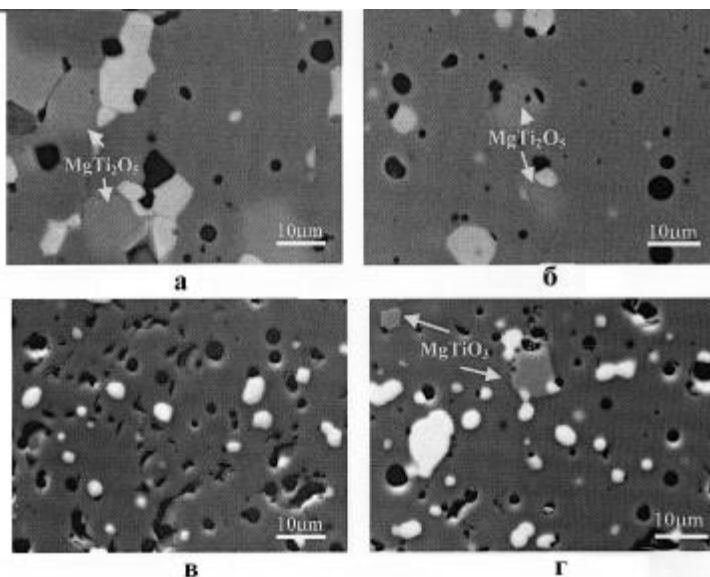
алы с величиной  $Q=7000—8000$  на частоте  $10^{10}$  Гц. Недавно нами было установлено положительное влияние добавок кобальта на диэлектрические характеристики композиционных материалов на основе  $Mg_2TiO_4$  [6, 7]. Однако причины увеличения добротности композитов на основе  $MgTiO_3$  и  $Mg_2TiO_4$ , наблюдаемого при замещении магния кобальтом, пока исследованы недостаточно.

Поэтому целью данной работы было исследование влияния частичного замещения магния кобальтом на фазовый состав, микроструктуру и диэлектрические свойства композиционных материалов систем  $0.93[(1-x)MgTiO_3—xCoTiO_3]—0.07CaTiO_3$ ,  $0.93[(1-x)Mg_2TiO_4—xCo_2TiO_4]—0.07CaTiO_3$ .

Исследованные в работе материалы получали методом твердофазного синтеза, используя в качестве исходных реагентов  $MgO$  (ч.д.а.),  $TiO_2$  (ос.ч.),  $CaCO_3$  (ч.д.а.),  $CoCO_3$  (ч.д.а.). Материалы синтезировали в два этапа. Вначале получали бинарные соединения  $MgTiO_3$ ,  $CoTiO_3$ ,  $Mg_2TiO_4$ ,  $Co_2TiO_4$ , и  $CaTiO_3$ . Для этого осуществляли гомогенизирующий помол смесей исходных компонентов в шаровой мельнице в бидистиллированной воде. Термообработку проводили в алундовых тиглях в интервале температур  $900—1200$  °С на воздухе. На втором этапе, для получения композиционных СВЧ-диэлектриков, проводили гомогенизирующие помолы стехиометрических соотношений предварительно синтезированных бинарных соединений указанным выше способом. Высушенную при  $100—150$  °С шихту прессовали в заготовки диаметром  $8—10$  мм и толщиной  $3—4$  мм и затем спекали в интервале температур  $1300—1400$  °С в течение 4 ч. Фазовый состав синтезированных соединений и материалов на их основе исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_\alpha$ -излучение). Микроструктуру поликристаллических образцов изучали с помощью скани-

рующего электронного микроскопа JEOL JXA 840A, Tracor Series II, оборудованного детектором EDS. Измерения диэлектрических СВЧ-характеристик проводили на частоте  $10^{10}$  Гц методом диэлектрического резонатора.

Согласно результатам РФА смесей  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3$  и  $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , после предварительной термобработки в интервале температур 1300–1400 °С во всем диапазоне изученных концентраций кобальта ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) образуются твердые растворы со структурой ильменита ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ) и обратной шпинели ( $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ ). Эти данные подтверждаются результатами исследования микроструктуры поликристаллических образцов данных систем. С увеличением концентрации кобальта, независимо от типа кристаллической структуры, объем элементарной ячейки изменяется незначительно. При этом диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) поликристаллических материалов составов  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3$  и  $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$  также изменяется слабо в зависимости от концентрации кобальта (таблица). Так, величина  $\epsilon$  для твердых растворов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$  изменяется в пределах 15–16, а для  $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$  составляет 13–14. Величина температурного коэффициента  $TK\epsilon$  незначительно возрастает с увеличением степени замещения в обеих исследованных системах. В то же время увеличение концентрации кобальта приводит к



Микрофотографии шлифов поликристаллических материалов систем  $0.93\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$  (а, б) и  $0.93\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$  (в, г) для  $x=0.01$  (а, в),  $x=0.05$  (б, г). Состав микровключений светлой фазы соответствует  $\text{CaTiO}_3$ .  $\times 2500$ .

линейному снижению величины электрической добротности  $Q$  (таблица).

При добавлении 7 % мол.  $\text{CaTiO}_3$  к системе состава  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3$  образуются многофазные композиционные материалы, которые содержат матричную фазу  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ , перовскит  $\text{CaTiO}_3$ , а также включения дополнительной фазы состава  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  (рисунок, а). Увеличение концентрации кобальта в системе приводит только к незначительному уменьшению содержания

**Результаты исследования микроструктуры и диэлектрических свойств поликристаллических материалов на основе титанатов магния  $\text{MgTiO}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  на частоте  $10^{10}$  Гц**

Состав	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	$\epsilon$	$TK\epsilon, 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$Q$
$\text{MgTiO}_3$ *	1500	$\text{MgTiO}_3$	16	+80	18000
$\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3$	1450	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$	15.5	+80	12000
$\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_3$	1450	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$	15.8	+85	10000
$0.93\text{Mg}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	21.5	+5	7200
$0.93\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	21.0	+2	7800
$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$	1450	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$	14.2	+90	16000
$\text{Mg}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_4$	1420	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$	13.5	+95	9000
$\text{Mg}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_4$	1420	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$	13.0	+98	6000
$0.93\text{Mg}_{1.99}\text{Co}_{0.01}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$	19.2	+2	9500
$0.93\text{Mg}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$	18.6	-1	10000
$0.93\text{Mg}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3, \text{MgTiO}_3$	18.2	-5	7500

\* Данные работы [4].

фазы  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  (рисунок, б). Увеличение степени замещения в системе не приводит к заметному изменению диэлектрических свойств синтезированных материалов (таблица). Наиболее высокие значения электрической добротности на частоте  $10^{10}$  Гц ( $Q=7800$ ) были получены для термостабильных материалов при  $x=0.05$ , что согласуется с имеющимися литературными данными [4].

В поликристаллических материалах системы  $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , в состав которых было добавлено 7 % мол.  $\text{CaTiO}_3$ , присутствие  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  не наблюдается. При низких концентрациях кобальта ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) композиты содержат только матричную фазу  $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$  и микровключения  $\text{CaTiO}_3$  (рисунок, в). При увеличении содержания кобальта в системе ( $x > 0.02$ ) наблюдается образование дополнительной фазы  $\text{MgTiO}_3$ , содержание которой увеличивается с ростом степени замещения (рисунок, г). Появление  $\text{MgTiO}_3$  связано с образованием фаз переменного состава типа  $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$  при термическом разложении  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  [8]. При этом рост концентрации  $\text{MgTiO}_3$  приводит к заметному снижению величины электрической добротности (таблица), что, вероятно, связано со снижением удельной плотности многофазного материала. Наиболее высокие значения электрической добротности на частоте  $10^{10}$  Гц ( $Q=10000$ ) и, одновременно, термостабильность электрофизических свойств, были получены для материалов при  $x=0.02$  (таблица).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что увеличение концентрации кобальта в однофазных материалах на основе систем  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$  приводит к снижению величины электрической добротности в диапазоне СВЧ. В то же время в многофазных материалах на основе твердых растворов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$  и  $\text{CaTiO}_3$  высокие значения электрической добротности, полученные при малых концентрациях кобальта ( $0 \leq x \leq 0.02$ ), связаны с уменьшением содержания дополнительных фаз. По-

этому наиболее высокие СВЧ-характеристики ( $Q=10000$  на частоте  $10^{10}$  Гц) были получены в композиционных материалах на основе  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , содержащих только две кристаллические фазы — шпинель  $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$  и перовскит  $\text{CaTiO}_3$ .

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив часткового заміщення магнію кобальтом на мікроструктуру та електрофізичні властивості матеріалів на основі титанатів магнію  $\text{MgTiO}_3$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . Показано, що наявність додаткових фаз погіршує діелектричні властивості досліджених матеріалів. Найбільш високі значення електричної добротності були отримані в термостабільних композиційних діелектриках на основі твердих розчинів  $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ .

**SUMMARY.** The effect of partial cobalt substitution for magnesium in the materials based on magnesium titanates  $\text{MgTiO}_3$  and  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  on their microstructure and electrophysical properties was studied. It has been shown that the presence of impurity phases worsens the dielectric properties of developed materials. The highest values of quality factor were obtained in the temperature stable composite dielectrics based on the solid solutions  $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ .

1. Fiedziuszko S.J., Hunter I.C., Itoh T. et al. // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. -2002. -**MTT-50**. -P. 706—720.
2. Belous A.G. // J. Europ. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 2717—2722.
3. Sohn J.-H., Inaguma Y., Yoon S.-O. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1994. -**33**, № 9B. -P. 5466—5470.
4. Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan, Jui-Feng Hsu. // Mater. Res. Bulletin. -2002. -**37**. -P. 2483—2490.
5. Овчар О.В., Вьюнов О.И., Дурилин Д.А. и др. // Неорг. матер. -2004. -**40**, № 10. -С. 1270—1275.
6. Заявка на выдачу пат. України на винахід, № 2005 014 52 / Білоус А.Г., Овчар О.В., Дурилін Д.О., та ін.
7. Belous A.G., Ovchar O.V., Durilin D.A. et al. // Proc. IX ECERS Conf. and Exhibition, 19–23 June 2005, Portoros (Slovenia). -P. 157.
8. Petrova M.A., Mikirticheva G.A., Novikova A.S., Popova V.F. // J. Mater. Res. -1997. -**12**, № 10. -P. 1105—1110.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 16.05.2005