

НАНО-
РАЗМЕРНЫЕ
СИСТЕМЫ
И
НАНО-
МАТЕРИАЛЫ:
ИССЛЕДОВАНИЯ
В УКРАИНЕ

КИЕВ
АКАДЕМПЕРИОДИКА
2014

УДК 620.22.001.5(477)

ББК 30.3

Н25

Сжато изложены результаты исследований и разработок, выполненных институтами НАН Украины в рамках Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» (2010–2014). 115 разделов монографии сгруппированы в шесть тематических глав: физика наноструктур, технологии полупроводниковых наноструктур, диагностика наноструктур, наноматериалы, нанобиотехнологии и нанохимия. Показано, что при дальнейшей государственной поддержке и создании благоприятного инновационного климата Украина может организовать собственные конкурентноспособные нанотехнологические производства.

Редакционная коллегия

А.Г. НАУМОВЕЦ (главный редактор),
акад. НАН Украины

В.Н. УВАРОВ (зам. главного редактора),
чл.-кор. НАН Украины

И.А. МАЛЬЧЕВСКИЙ (зам. главного редактора),
канд. техн. наук

А.Е. БЕЛЯЕВ, чл.-кор. НАН Украины

М.Я. ВАЛАХ, чл.-кор. НАН Украины

Л.Б. ДРОБОТ, д-р биол. наук

С.В. КОМИСАРЕНКО, акад. НАН Украины

Т.Е. КОНСТАНТИНОВА, д-р физ.-мат. наук

В.А. КОЧЕЛАП, чл.-кор. НАН Украины

С.Я. КУЧМИЙ, чл.-кор. НАН Украины

В.Ф. МАЧУЛИН, акад. НАН Украины

В.Б. МОЛОДКИН, чл.-кор. НАН Украины

В.М. ПОРОШИН, д-р физ.-мат. наук

В.Д. ПОХОДЕНКО, акад. НАН Украины

А.В. РАГУЛЯ, чл.-кор. НАН Украины

В.В. СКОРОХОД, акад. НАН Украины

С.А. БЕСПАЛОВ (секретарь редколлегии),
канд. техн. наук

Электронный аналог печатного издания:

Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол.: А.Г. Наумовец (глав. ред.) ; НАН Украины. – К. : Академперіодика, 2014. – 768 с., 4 с. ил. – ISBN 978-966-360-260-8

ISBN 978-966-360-261-5

© НАН Украины, 2014

© Академперіодика, оформленіе, 2014

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

*А.Г. Белоус, О.В. Овчар,
Д.А. Дурилин, А.Н. Суслов*

Развитие современной техники связи и радиолокации определяет новые требования и подходы к разработке диэлектрических материалов СВЧ. Такие материалы необходимы в качестве элементов линий передач (диэлектрические подложки, волноводы) либо резонирующих элементов (диэлектрические антенны, резонаторы) [1–4]. Последние представляют собой основу любых генерирующих (для стабилизации частоты генераторов СВЧ сигнала) или частотно-избирательных (резонансные контуры радиофильтров, мультиплексоров) устройств СВЧ [1–4]. Принцип работы таких устройств основан на явлении объемного резонанса, который при заданной геометрии диэлектрического элемента наблюдается в узком частотном диапазоне Δf [1]. В области Δf происходит полное внутреннее отражение сигнала на границах раздела диэлектрик–воздух и как следствие – аккумуляция электромагнитной энергии внутри диэлектрика.

Функциональные характеристики диэлектрических элементов СВЧ определяются комбинацией основных параметров материала. Здесь в первую очередь необходимо отметить величину относительной диэлектрической проницаемости (ϵ должна быть в пределах 10–100), ее температурного коэффициента ($\text{ТК}\epsilon = \Delta\epsilon/\epsilon\Delta T$ должен составлять $\pm 1-5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) и электрической добротности ($Q = 1/\text{tg } \delta$, где $\text{tg } \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне СВЧ должен стремиться к нулевым значениям). Необходимая комбинация свойств материала обычно определяется конкретными техническими условиями, в частности, рабочей частотой устройства СВЧ. Например, в устройствах дециметровых волн (300 МГц – 3 ГГц) для уменьшения эффективных размеров диэлектрических элементов (за счет уменьшения длины волны электромагнитных колебаний в диэлектрике в $\epsilon^{1/2}$ раза) требуются материалы с высокими значениями ϵ ($\epsilon = 70\div 100$). Очевидно, что при разработке радиоэлектронной аппаратуры для сантиметровых и миллиметровых волн необходимость в высоких значениях ϵ снижается. Вместе с тем, с ростом рабочих частот f практически

линейно возрастают потери электромагнитной энергии в диэлектрическом элементе, однако, произведение Qf остается величиной постоянной [1]. По аналогии с обычным резонансным контуром, величина Q определяет форму резонансной кривой диэлектрического резонатора, и как следствие – его амплитудно-частотные характеристики. Поэтому использование материалов с более высокой добротностью ($Qf \gg \gg 10\,000$ ГГц) позволяет улучшить характеристики приема/передачи сигнала, повысить их защищенность от посторонних шумов, и в результате обеспечить более надежную защиту информации от влияния посторонних факторов.

Еще одной важной задачей техники СВЧ в применении к диэлектрикам является возможность управления параметрами материала (например, величиной ε) с помощью внешнего электрического поля. Такая возможность может быть реализована в так называемых нелинейных материалах, проявляющих сегнетоэлектрические свойства, и количественно характеризуется относительным коэффициентом динамической нелинейности ($n = \varepsilon(0)/\varepsilon(E)$), где $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(E)$ – величины диэлектрической проницаемости в присутствии и отсутствии внешнего поля соответственно [5, 6]. Нелинейные диэлектрики необходимы при изготовлении различных компонентов СВЧ связи, таких как нелинейные конденсаторы – варакторы, управляемые напряжением фазовращатели, радиофильтры и генераторы СВЧ. В настоящее время в качестве нелинейных материалов СВЧ преимущественно используются сегнетоэлектрические твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (BSTO) [6]. Однако важной проблемой при создании объемных и пленочных нелинейных материалов и устройств остается проблема снижения величины диэлектрических потерь в диапазоне СВЧ.

Ниже рассмотрены некоторые из разработанных нами диэлектрических и нелинейных материалов, которые могут найти применение в качестве функциональных элементов для различных устройств дециметровых, сантиметровых и миллиметровых волн, а также в качестве нелинейных элементов СВЧ.

Диэлектрические материалы дециметровых волн

К наиболее перспективным диэлектрическим материалам с высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\varepsilon \geq 70$) относятся твердые растворы барий-лантаноидных титанатов (БЛТ) $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, где Ln = La – Gd [2]. БЛТ имеют структуру тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТБ), которая отличается наличием нескольких неравнозначных кристаллографических позиций (рис. 1, а). В частности, позиции А1 и А2, находящиеся между цепочками кислородных октаэдров, в зависимости от состава БЛТ могут быть заполнены как большими по размеру атомами бария, так и меньшими атомами редкоземельного элемента. При заполнении эквивалентных позиций разноразмерными атомами в структуре БЛТ возникают внутренние деформации, приводящие к дополнительному рассеиванию электромагнитной энергии СВЧ. В результате существенно снижается величина добротности Q , что ограничивает области практического применения БЛТ. С целью получения материалов с высокими значениями Q были исследованы процессы упорядочения кристаллической структуры ТБ при частичном изо- и гетеровалентном замещении в катионных подрешетках БЛТ [2, 7].

Было показано, что при $M = \text{Pb}, \text{Ca}$, а Ln = Nd, Sm в системах $(\text{Ba}_{1-y}\text{M}_y)_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, при увеличении концентрации M в области образования твердых растворов ионы Pb^{2+} и Ca^{2+} вначале предпочтительно замещают Ba^{2+} в четырехугольных (в разрезе) позициях А1, что описывается формулой $[\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ba}_{(2-x)-(6-x)y}\text{M}_{(6-x)y}\text{V}_{x/3}][\text{Ba}_4]\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, где V – структурные вакансии (рис. 1, а).

В результате такого замещения происходит снижение уровня внутренних деформаций кристаллической решетки и, соответственно, – увеличение добротности Q (рис. 1, б). При определенной степени замещения, когда все большие атомы бария размещены в "просторных" пятиугольных позициях А2, а меньшие по величине атомы свинца (кальция), а также редкоземельного элемента заполняют только более "тесные" четырехугольные позиции А1, структурная формула принимает вид $[\text{Ln}_{8+2x/3}\text{M}_{2-x}\text{V}_{x/3}][\text{Ba}_4]\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$.

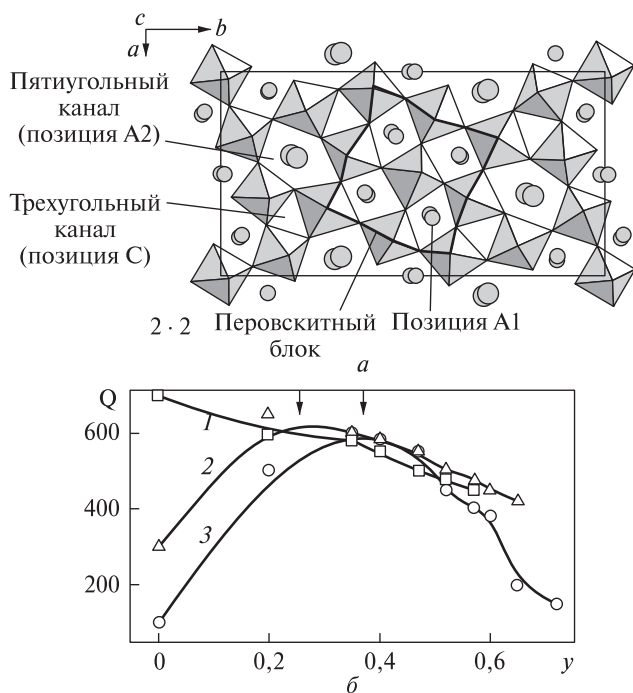


Рис. 1. Кристаллическая структура БЛТ в проекции на плоскость [110] (а) и концентрационные зависимости (б) добротности $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ на частоте 10 ГГц, где 1 – $x = 1,5$; 2 – $x = 0,75$; 3 – $x = 0$

В этом случае наблюдается полное упорядочение атомов кристаллической решетки БЛТ, что соответствует максимальной величине добротности Q материала (рис. 1, б). При дальнейшем увеличении степени замещения атомы бария замещаются более мелкими атомами М уже в позициях А2 в соответствии с формулой $[\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Pb}_{2-2x/3}][\text{Ba}_{(6-x)-(6-x)y}\text{Pb}_{(6-x)y-(2-2x/3)}\text{V}_{x/3}]\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. В этом случае внутренние деформации решетки возрастают, а величина Q снижается (рис. 1, б). Данные о процессах формирования кристаллической структуры БЛТ позволили нам получить новые материалы с более высокой (в 1,5–2 раза) добротностью Q по сравнению с известными титанатами бария неодима самария (ТБНС) [1]. Кроме того, разработана методика управления величинами ϵ и $\text{TK}\epsilon$ в широких пределах за счет изменения химического состава материала и режимов его получения. Это позволило использовать новые структурированные диэлектрики с высокой величиной ϵ в коаксиальных (металлизированных) диэлек-

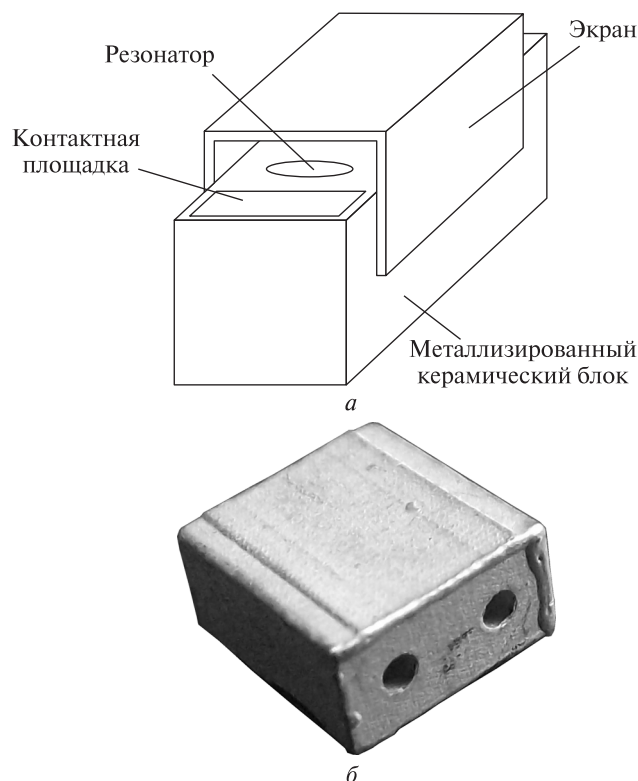


Рис. 2. Конструкция (а) и внешний вид (б) диэлектрического элемента ($\epsilon = 78$) моноблочного двухрезонаторного радиофильтра дециметровых волн

трических резонаторах и моноблочных элементах радиофильтров (рис. 2) для систем связи и радиолокации.

Диэлектрические материалы сантиметровых и миллиметровых волн

Для устройств связи и радиолокации, работающих на сантиметровых и миллиметровых волнах, необходимы поликристаллические диэлектрики с максимальными значениями добротности ($Qf \gg \gg 10\,000$ ГГц). Важными при этом остаются высокие требования к температурной стабильности диэлектрической проницаемости ($\text{TK}\epsilon \sim \pm 1-5 \times 10^{-6}$ град $^{-1}$). На сегодняшний день наиболее высокодобротная керамика получена на основе перовскитов $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Ta}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$, где $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ [1]. Для этих соединений возможно образование упорядоченной сверхструктуры (рис. 3) при чередовании 1-го слоя катионов M^{2+} и 2-х слоев Ta^{5+}

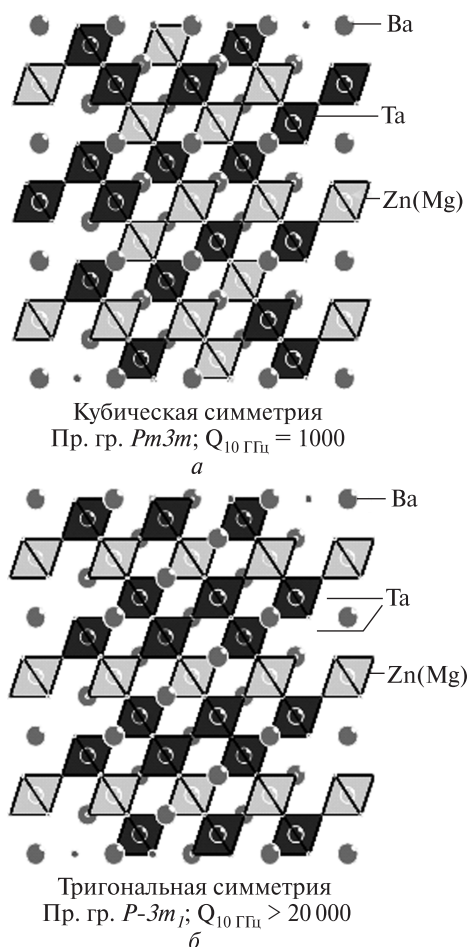


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; а – неупорядоченное состояние; б – сверхструктура

перпендикулярно направлению $\langle 111 \rangle$ псевдокубической ячейки [1].

Катионное 1 : 2 упорядочение связано с диффузионными процессами в кристаллической решетке, поэтому обычно оно наблюдается после продолжительной (более 20 ч) высокотемпературной обработки ($T_{\text{пр}} = 1500 \div 1600 \text{ }^\circ\text{C}$) материалов. Как правило, но не всегда, такое упорядочение приводит к существенному увеличению величины добротности [1]. Вместе с тем применение высокодобротных диэлектриков $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ограничено значительной энергоемкостью процесса их изготовления, а также высокой стоимостью оксида тантала. Для решения этой проблемы мы изучали возможность получения высокодобротных материалов на основе более дешевых и тех-

нологичных материалов на основе $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [8–10].

В результате проведенных исследований было установлено существенное влияние концентрации кристаллагрофических дефектов на упорядочение структуры $\text{Ba}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. В частности, на примере кобальтсодержащих перовскитов $\text{Ba}(\text{Co}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BCN) было показано, что даже незначительные (до 1–2 %) отклонения в концентрации катионов Co^{2+} от стехиометрического соотношения способствуют процессам 1 : 2 катионного упорядочения Co^{2+} и Nb^{5+} . В этом случае образование сверхструктуры происходит уже после 2–4-часовой выдержки при высоких температурах (рис. 4).

Как оказалось, процессы структурирования в перовскитах $\text{Ba}(\text{Co}^{2+}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ начинаются внутри отдельных наноразмерных участков (доменов) и приводят к образованию наноструктуры, состоящей из упорядоченных доменов размером 3–5 нм, расположенных в неупорядоченной ма-

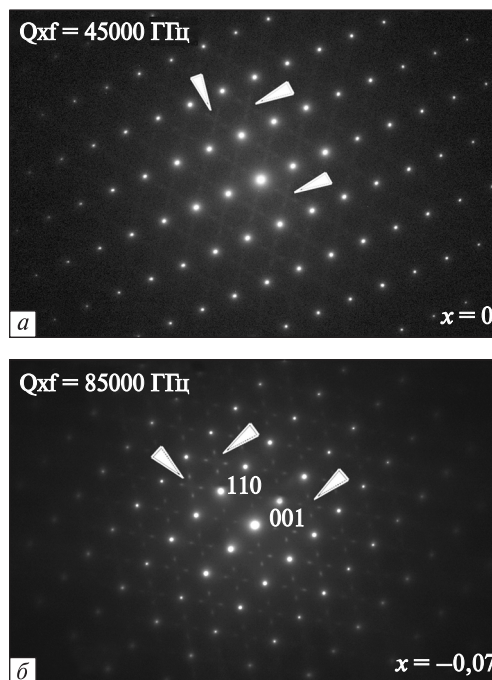


Рис. 4. Электронные дифрактограммы материалов системы $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+x}$, полученные при спекании в течение 4 ч, снятые в направлении $[110]$ элементарной ячейки перовскита. Стрелками обозначены сверхструктурные рефлексы

трице (рис. 5, а). Такие нанодоменные структуры демонстрируют максимальные значения электрической добротности, которая возрастает от $Qf \approx 40\,000$ ГГц (стехиометрический BCN) до $Qf \approx 80\,000 \div 100\,000$ ГГц для $\text{Ba}(\text{Co}^{2+}_{1+x/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3+x/3}$ ($x = 0,75$). При дальнейшем росте концентрации дефектов увеличения Q не происходит, что связано с появлением дополнительных (паразитных) кристаллических фаз.

Полученные данные позволили разработать технологию синтеза высокочастотных материалов на основе перовскитов $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с нанодоменной структурой и изготовить экспериментальные образцы диэлектрических резонаторов для стабилизированных генераторов СВЧ с низким уровнем фазовых шумов (рис. 5, б).

Наноразмерные структуры на основе нелинейных композитов

Для разработки технологии получения нелинейных материалов и элементов на их основе вначале исследовали свойства объемных нелинейных композитов на основе сегнетоэлектрического $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (BST). В состав композита добавляли высокочастотные магнийсодержащие компоненты (MgO , MgTiO_3 , Mg_2TiO_4) в различной концентрации. Во всех случаях наблюдали взаимодействие магнийсодержащей фазы с твердым раствором $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ с образованием новых соединений. В случае 1–2 мас. % добавок MgO происходило образование дополнительной фазы Mg_2TiO_4 , а при увеличении его концентрации — образование фаз $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ и $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$. Следует отметить, что формирование поликристаллического композита происходило при значительно более низких температурах по сравнению с $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$. Независимо от типа вводимой добавки, полученные композиты демонстрировали значительное снижение диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) по сравнению с индивидуальным BST. Например, при введении MgO в количестве 1 мас. % величина ϵ снижалась от 2000 (BST) до 1800 (композит), а в случае 5 мас. % — до 1300. Кроме того, во всех по-

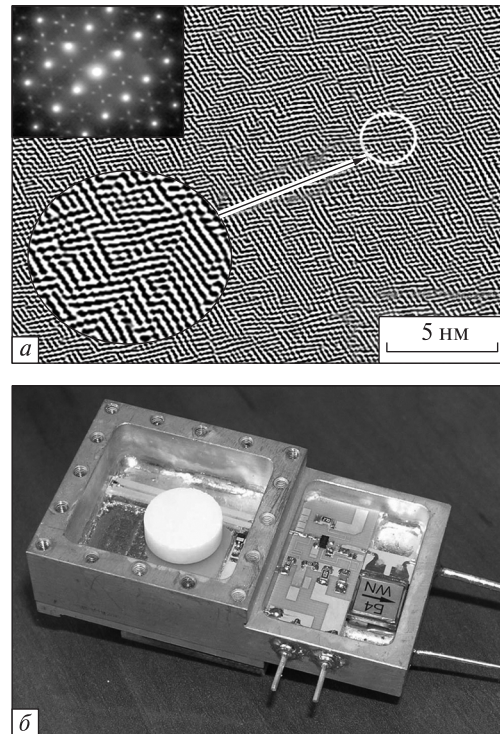


Рис. 5. Упорядоченная нанодоменная структура $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_{9+y}$ ($y = -0,07$) (а) и внешний вид стабилизированного генератора СВЧ на диэлектрическом резонаторе (б)

лученных композитах уровень диэлектрических потерь был ниже на 1–2 порядка величины по сравнению с керамикой на основе индивидуального BST. Одновременно со снижением величин ϵ и $\text{tg } \delta$ в полученных композитах незначительно уменьшались значения относительного коэффициента нелинейности n : с 55–60 % (BST) до 35–50 % (композит). Наиболее низкие потери были получены при добавлении в состав керамики 1–2 мас. % MgO . В этом случае композит содержал в качестве дополнительной фазы только Mg_2TiO_4 [12]. Некоторое увеличение потерь в случае более высокого содержания добавок может быть связано с образованием $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ и $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$. Вероятно, именно присутствие Mg_2TiO_4 приводит к значительному снижению величины диэлектрических потерь.

На основе состава $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ с добавкой 1 мас. % MgO был получен ряд тонких пленок, нанесенных на подложки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (поликор)

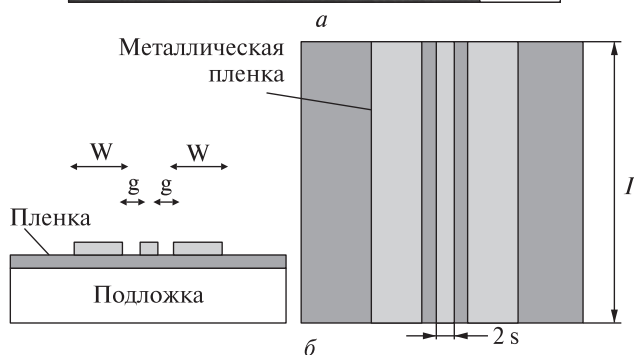
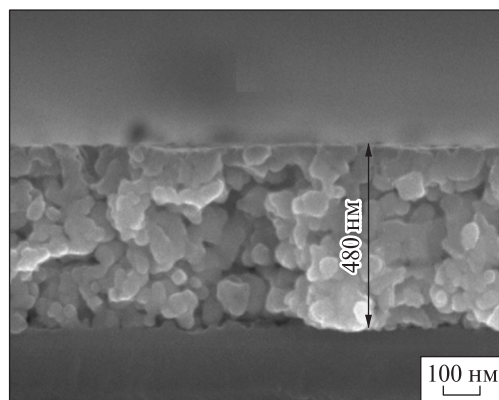


Рис. 6. Нанокристаллическая пленка состава $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 + 1 \text{ мас.}\%MgO$ на подложке $\alpha-Al_2O_3$ (а) и схематическое изображение копланарного волновода на основе нелинейной пленки (б)

[11, 12]. Образование кристаллической структуры композиционных пленок в этом случае (в отличие от объемных образцов керамики) начиналось уже при температуре около $600^\circ C$.

После термообработки ($800\text{--}900^\circ C$) были получены нанокристаллические пленки с размером кристаллитов около $40\text{--}50$ нм и толщиной $300\text{--}500$ нм (рис. 6, а). Полученные наноразмерные структуры были использованы при изготовлении простейших прототипов перестраиваемых фазовращателей в виде копланарных волноводов (рис. 6, б).

Приведенные выше примеры указывают на важность изучения процессов структурообразования, которые происходят на микро- и наноразмерах при синтезе поликристаллических (керамических) материалов с заданными функ-

циональными свойствами. Использование различных механизмов воздействия на кристаллическую структуру материала, а также на его микроструктуру позволило значительно (в несколько раз) снизить уровень диэлектрических потерь в исследованных материалах и создать на их основе новые высокоэффективные элементы СВЧ для средств связи и радиолокации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication / Mailadil T. Sebastian. – Oxford, UK: Elsevier Sci., 2008. – 670 p.
2. Диэлектрические материалы для резонаторов сантиметровых волн с экстремально высокой добротностью / А.Г. Белоус [и др.] // Техника и приборы СВЧ. – 2009. – № 2. – С. 34–40.
3. Belous A., Ovchar O. Low-Loss Microwave Dielectrics for Different Frequency Ranges // Acta Phys. Polonica A. – 2010. – **117**, № 1. – P. 221–227.
4. Belous A., Ovchar O. Multiphase microwave dielectrics // Materials Science-Poland. – 2011. – **29**, № 1. – P. 47–55.
5. Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Н.Н. Антонов, И.М. Бузин, О.Г. Вендик и др. ; под ред. О.Г. Вендика. – М.: Сов. радио, 1979. – 272 с.
6. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications / A.K. Tagantsev [et al.] // J. Electroceram. – 2003. – **11**. – P. 5–66.
7. Композиційний мікрохвильовий діелектричний матеріал на основі титанатів барію та самарію : пат. 06818 Україна : МПК H01B 3/12 / Белоус А.Г., Овчар О.В., Дурилін Д.О., Ступін Ю.Д. (Україна) ; заявник і власник Київ ІЗНХ НАН України ; заявл. 31.05.2011 ; опубл. 01.11.2011, Бюл. № 24. – 6 с.
8. Влияние нестехиометрии $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ на его структуру и диэлектрические свойства в диапазоне СВЧ / А.Г. Белоус [и др.] // Неорганические материалы. – 2010. – **46**, № 5. – С. 598–603.
9. Microwave Quality Factor of Cation-Deficient Perovskites $Ba(M^{2+}_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / A. Belous [et al.] // Ferroelectrics. – 2012. – **435**. – P. 166–175.
10. Tetragonal tungsten bronzes in $Ba(M^{2+}_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ microwave ceramics / O. Ovchar [et al.] // Ibid. – 2012. – **435**. – P. 176–182.
11. Синтез наночастинок і плівок $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ золь-гель методом / Дурилін Д.О [та ін.] // Укр. хім. журн. – 2013. – **79**, № 1. – С. 3–8.
12. Нанорозмірні нелінійні матеріали на основі $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ / О.М. Суслів [та ін.] // Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. – (в печати).