

*Редколлегия журнала продолжает публикацию статей видных ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития приоритетных разделов современной химии. Представляемый читателю обзор по одному из интенсивно развиваемых разделов физикохимии твердого тела, а именно сложным оксидным системам для нужд сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков, принадлежит перу известного ученого в этой области члена-корреспондента Национальной академии наук Украины А.Г. Белоуса.*

*Обнаружены не только сложные оксидные системы, имеющие различную кристаллическую структуру, для СВЧ-диэлектриков, но и проанализированы главные требования, предъявляемые к их параметрам, возможные области их практического использования, а главное, дальнейшие перспективы их целенаправленного поиска и применения.*

УДК 501.134.5-537

А.Г. Белоус

## СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ И ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Рассмотрены сложные оксидные системы, имеющие различную кристаллическую структуру, на основе которых были разработаны термостабильные сверхвысокочастотные (СВЧ) диэлектрики. Проанализированы основные требования, которым должны удовлетворять параметры СВЧ-диэлектриков. Проведен анализ возможных областей применения СВЧ-диэлектриков и намечены перспективные направления дальнейших исследований.

**1. Введение.** Разработка современных систем телекоммуникаций требует создания новых материалов с высоким уровнем электрофизических параметров в СВЧ-диапазоне. В частности, эти материалы одновременно должны иметь в СВЧ-диапазоне высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon \geq 20$ ), низкие диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta \leq 10^{-3}—10^{-4}$ ) и высокую термостабильность электрофизических свойств (температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $TК\epsilon \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Такие материалы могут быть использованы при разработке резонансных элементов радиопрофильтров, твердотельных генераторов, подложек гибридных схем СВЧ, позволяющих существенно уменьшить размеры систем связи и улучшить их параметры. Кроме того, с их применением снижаются производственные и эксплуатационные расходы современных систем связи.

Выбор величины диэлектрической проницаемости СВЧ-материалов в значительной степени обусловлен частотным диапазоном работы систем связи, типом возбуждающей волны и требованиями оптимальных размеров диэлектрического элемента. Величина  $\epsilon$  определяет размеры радиокомпонентов. Влияние микроминиатюризации основано на том,

что длина электромагнитной волны в диэлектрике уменьшается обратно пропорционально  $\sqrt{\epsilon}$ . Поэтому в дециметровом диапазоне волн, как правило, требуются высокочастотные термостабильные материалы с высоким значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \geq 80—600$ ), в то время как в сантиметровом и миллиметровом диапазонах необходимы термостабильные материалы с  $\epsilon \sim 15—30$ , но которые отличались бы экстремально высокой электрической добротностью ( $Q \cdot f \geq 80000$ , где  $Q = 1/\text{tg}\delta$ ;  $f$  — частота в ГГц).

Следует отметить, что низкие диэлектрические потери в диапазоне частот СВЧ ( $10^9—10^{11}$  Гц) характерны только для оптического и инфракрасного механизмов поляризации. Другие механизмы поляризации, как правило, приводят к значительным диэлектрическим потерям [1].

В случае оптической поляризации диэлектрики характеризуются небольшим отрицательным температурным коэффициентом проницаемости ( $TК\epsilon \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). Однако диэлектрический вклад оптической поляризации обычно незначительный. Поэтому высокие значения диэлектрической проницаемости одновременно с высокой темпера-

турной стабильностью диэлектрических параметров и низкими диэлектрическими потерями могут наблюдаться только в диэлектриках, где основной вклад в поляризацию вносит инфракрасный механизм поляризации [1, 2]. Этот механизм связан со смещением катионной и анионной подрешеток в электрическом поле, что возможно только в ионных кристаллах. Вклад инфракрасного механизма поляризации в величину диэлектрической проницаемости может находиться в пределах  $\Delta\epsilon_{\text{ИК}} = 1-10^4$  в СВЧ-диапазоне. Температурная нестабильность  $\epsilon$ , как правило, увеличивается с ростом величины  $\epsilon$ . Большая величина инфракрасной поляризации обычно обусловлена наличием в кристалле мягкой моды, частота которой, в зависимости от температуры, изменяется по критическому закону  $\omega_T = A\sqrt{T-Q}$ , что приводит, в соответствии с соотношением Лидейна–Сакса–Теллера (ЛСТ)

$$\frac{\epsilon_{\text{СВЧ}}}{\epsilon_{\text{опт}}} = \prod_i \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}, \quad (1)$$

к закону Кюри–Вейсса для диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_{\text{СВЧ}} = \epsilon_L + \frac{C}{T-Q}, \quad (2)$$

где  $\omega_L$  и  $\omega_T$  — частоты продольных и поперечных оптических фононов в центре зоны Бриллюэна (один из поперечных фононов мягкий);  $C$  — постоянная;  $Q$  — температура Кюри–Вейсса;  $\epsilon_L$  — диэлектрический вклад, слабо зависящий от температуры [1].

Частоту поперечных и продольных оптических фононов можно рассчитать по уравнениям:

$$\begin{aligned} \omega_T^2 &= \frac{c}{m} - \frac{nq^2}{3\epsilon m} \cdot \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}; \\ \omega_L^2 &= \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\epsilon_0 m} \cdot \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $c$  — параметр упругой связи фононов;  $m$  — приведенная масса;  $q, n$  — заряд и концентрация ионов;  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная [1].

От температуры зависят параметры  $c, n, \epsilon_{\text{опт}}$ , которые с ее ростом уменьшаются вследствие термического расширения (решеточный ангармонизм). Из системы (3) видно, что  $\omega_L$  незначительно зависит от температуры, так как определяется суммой двух членов, в то время как изменение  $\omega_T(T)$  может быть существенным, поскольку  $\omega_T$  зависит от разности двух составляющих (см. уравнения (3)). Температурное изменение этой разности зависит от того, какой эффект преобладает: изменение  $c/m$  (уменьшаемого) или изменение вычитаемого, завися-

щего от  $n, \epsilon_{\text{опт}}$ . В зависимости от  $\omega_T$  изменяется с температурой и диэлектрический вклад  $\Delta\epsilon_{\text{ИК}}$  [1]:

$$\Delta\epsilon_{\text{ИК}} = \epsilon_{\text{СВЧ}} - \epsilon_{\text{опт}} = \frac{nq^2}{m\omega_T^2\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\epsilon_{\text{опт}} + 2}{3} \right)$$

Приведенный анализ показывает принципиальную возможность влияния химического состава на вклад различных механизмов поляризации и, как следствие, на величину диэлектрической проницаемости и потерь, а также на их температурные изменения в СВЧ-диапазоне.

В данной работе рассматриваются структурные особенности, электрофизические свойства и области возможного применения неорганических сверхвысокочастотных (СВЧ) диэлектриков на основе оксидных систем.

**2. СВЧ-диэлектрики на основе твердых растворов  $(\text{La,Ca})(\text{Ti,Al})\text{O}_3$ .** СВЧ-диэлектрики часто синтезируют на основе твердых растворов, например,  $\text{Ba}(\text{Zn,Mg})_{1/3}(\text{Nb,Ta})_{2/3}\text{O}_3$  [3–5],  $(\text{La,Ca})(\text{Ti,Al})\text{O}_3$  [6, 7] и др. Сущность этого подхода заключается в том, что твердые растворы образуются в результате взаимодействия фаз, принадлежащих одной кристаллической структуре, которые имеют в СВЧ-диапазоне различный характер температурной зависимости проницаемости и низкие диэлектрические потери. Параэлектрик характеризуется низкими диэлектрическими потерями, например  $\text{CaTiO}_3$ , который кристаллизуется в структуре перовскита, в системе  $\text{CaTiO}_3\text{—LaAlO}_3$  может быть использован как фаза с отрицательным температурным коэффициентом проницаемости ( $TК\epsilon < 0$ ) [6]. В то же время  $\text{LaAlO}_3$  можно применять в качестве фазы со структурой перовскита, имеющей  $TК\epsilon > 0$  [8]. Изменяя соотношение  $\text{CaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ , можно управлять величиной  $TК\epsilon$ . Положительный  $TК\epsilon$  в диэлектриках в СВЧ-диапазоне обычно указывает на наличие высокотемпературного фазового перехода, связанного с существованием спонтанно поляризованного состояния (сегнетоэлектрики, анти-сегнетоэлектрики). Однако материалы, в которых присутствует спонтанная поляризация, имеют, как правило, значительные диэлектрические потери в СВЧ-диапазоне, что недопустимо для создания высокочастотных диэлектриков. В  $\text{LaAlO}_3$  спонтанная поляризация отсутствует. Следует отметить, что материалов, имеющих  $TК\epsilon > 0$  в СВЧ-диапазоне и низкие диэлектрические потери, крайне мало. Поэтому разработка высокочастотных СВЧ-диэлектриков с высокой  $\epsilon$  и положительным температурным коэффициентом проницаемости  $TК\epsilon > 0$  представляет самостоятельный научный и практический интерес.

**3. Управление величиной  $T\epsilon$  воздействием на фононный спектр.** Как следует из анализа выражений (3), воздействуя на фононный спектр, можно управлять характером температурной зависимости  $\epsilon$  в СВЧ-диапазоне. Одним из путей влияния на фононный спектр в некоторых типах структур могут быть изо- и гетеровалентные замещения в катионных подрешетках. В качестве примера мы выбрали материалы системы  $\text{La}_{2/3-x}(\text{Na,K})_{3x}\text{TiO}_3$ , которые кристаллизуются в структуре дефектного перовскита в широких пределах изменения  $x$  (рис. 1). В этой системе ионы лантана в степени окисления +3 частично замещаются

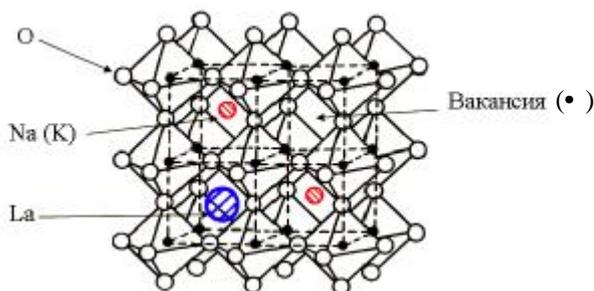


Рис. 1. Кристаллическая структура перовскита системы  $\text{La}_{2/3-x}(\text{Na,K})_{3x}\text{TiO}_3$ .

щелочными ионами натрия или калия в степени окисления +1. Замещение проводится таким образом, чтобы выполнялось условие электронейтральности. Величина  $x$  изменялась от 1/24 до 1/6. При этом в одной кристаллической подрешетке одновременно могли располагаться ионы лантана, щелочные ионы (натрий или калий) и структурная вакансия — незаполненная кристаллическая позиция. Мы надеялись, что при таком гетеровалентном замещении должен был измениться фононный спектр и, как следствие, характер температурной зависимости  $\epsilon$  в СВЧ-диапазоне.

Материалы системы  $\text{La}_{2/3-x}(\text{Na,K})_{3x}\text{TiO}_3$  не характеризуются высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров. Диэлектрические свойства этих материалов были изучены в широком частотном диапазоне [9, 10]. Установлено, что, уменьшая количество структурных вакансий, используя гетеровалентное замещение в подрешетках, размещая различные ионы в вакантные кристаллографические положения, можно существенно влиять на уровень диэлектрических потерь (рис. 2) [11].

Как показали исследования, гетеровалентные замещения в катионных подрешетках существенно влияют и на величину  $T\epsilon$ . Для объяснения этого эффекта были изучены ИК-спектры отражения материалов системы  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$  [12]. Анализ ИК-

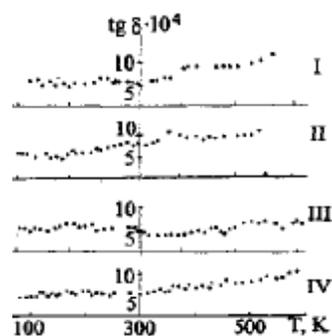


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) в системе  $\text{La}_{2/3-x}(\text{Na,K})_{3x}\text{TiO}_3$  на частоте  $1.2 \cdot 10^{10}$  Гц: I —  $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ; II —  $\text{Nd}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ; III —  $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/4}\text{K}_{1/4}\text{TiO}_3$ ; IV —  $\text{La}_{7/12}\text{Na}_{1/4}^{1/6}\text{TiO}_3$ .

спектров отражения позволил рассчитать параметры дисперсионных осцилляторов (табл. 1). Известно, что в материалах, кристаллизующихся в перовскитной структуре, существует одно низкочастотное колебание кристаллической решетки, которое ответственно за высокое значение  $\epsilon$  в СВЧ-диапазоне [13]. Частичное гетеровалентное замещение ионов в кристаллической подрешетке приводит к появлению низкочастотного колебания, заметно влияющего на величину диэлектрической проницаемости. При этом существенно повышается температурная стабильность диэлектрических параметров. Таким образом, предложенный подход воздействия на фононный спектр может быть использован при разработке новых СВЧ-диэлектриков с высокой температурной стабильностью диэлектрических свойств.

Т а б л и ц а 1

Параметры дисперсионных осцилляторов системы  $(\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}^{1/3-2x})\text{TiO}_3$  \*

$\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/4}\text{K}_{1/4}\text{TiO}_3$ ( $\epsilon = 106$ )				$\text{La}_{7/12}\text{Na}_{1/4}^{1/6}\text{TiO}_3$ ( $\epsilon = 87$ )			
$\omega_{\text{TO}}$	$\omega_{\text{LO}}$	$\Delta\epsilon$	$g$	$\omega_{\text{TO}}$	$\omega_{\text{LO}}$	$\Delta\epsilon$	$g$
$\text{см}^{-1}$				$\text{см}^{-1}$			
116	163	74.0	0.75	133	178	55.0	0.64
198	258	22.0	0.44	201	224	19.5	0.31
237	334	3.0	0.21	230	265	4.1	0.30
336	375	0.2	0.33	270	343	1.8	0.26
381	489	0.4	0.16	345	460	0.2	0.10
554	747	1.2	0.10	563	694	1.0	0.11
785	816	0.1	0.12	789	860	0.3	0.30

\*  $\epsilon_{\infty} = 5.1$ .

**4. СВЧ-диэлектрики на основе  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\text{Ln} = \text{La}—\text{Gd}$ ).** Материалы системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\text{Ln} = \text{La}—\text{Gd}$ ) (BLTss) являются перспективными для разработки на их основе термостабильных высокодобротных СВЧ-диэлектриков с высокой проницаемостью ( $\epsilon \approx 80—100$ ) [14—16]. Кристаллизуются они в структуре KW-бронзы (рис. 3), которая также включает элементы перовскитной структуры [17—19]. В этой структуре октаэды, как и в перовските, соединяются своими вершинами в параллельные прямолинейные цепочки. Однако кислородные октаэды, в отличие от структуры перовскита, соединяются таким образом, что образуют пяти-, четырех- и треугольные каналы, в которых могут располагаться ионы А, имея при этом координационные числа 15, 12, 49 соответственно. Эта структура позволяет прово-

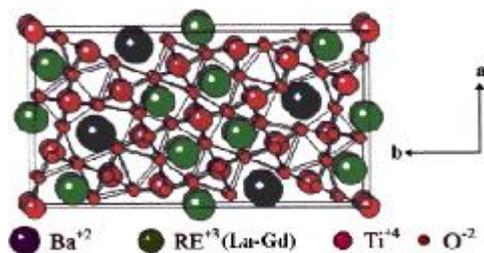


Рис. 3. Элементарная ячейка  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  [19].

дуть в широких пределах изо- и гетеровалентные замещения в катионных подрешетках, управлять количеством незаполненных кристаллографических положений в подрешетке А, влиять на частичное перераспределение ионов А между пяти-, четырех- и треугольными каналами и, как следствие, управлять электрофизическими свойствами в СВЧ-диапазоне, включая температурный характер  $\epsilon$ .

При исследовании материалов системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\text{Ln} = \text{La}—\text{Gd}$ ), кристаллизующихся в структуре KW-бронзы, особое внимание было уделено изучению реакции образования и аномальному поведению температурных характеристик диэлектрических параметров. Следует отметить, что знания о реакциях, которые протекают при синтезе соединений, могут позволить уменьшить диэлектрические потери. Образование материалов системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) при использовании метода твердофазных реакций изучалось на составах, соответствующих  $x = 0.75, 1.5, 2.0$ . В качестве исходных реагентов использовали  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Было показано, что это — многостадийный процесс, который сопровождается образованием промежуточных фаз, например,  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BaTiO}_3$  [20]. Установлено, что независимо

от величины  $x$  вначале образуется фаза  $\text{Ba}_{3,9}\text{Ln}_{9,4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  которая принадлежит твердым растворам  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  и соответствует максимальному значению  $x$ . Образование остальных фаз, принадлежащих области твердых растворов типа  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ , происходит в результате взаимодействия промежуточных фаз  $\text{Ba}_{3,9}\text{Ln}_{9,4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  и метатитаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ). Фаза  $\text{Ba}_{3,9}\text{Ln}_{9,4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  так же, как и материалы системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ , кристаллизуются в структуре KW-бронзы, что делает невозможным идентификацию фазы  $\text{Ba}_{3,9}\text{Ln}_{9,4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  только по данным рентгенофазового анализа. Поэтому дополнительно использовали EDS- и TEM-анализ [20]. Последний показал, что даже когда весь  $\text{BaTiO}_3$  прореагировал, гомогенность материалов еще не была достигнута (рис. 4, а). Если время спекания керамики было относительно коротким, присутствовала фаза, например,  $\text{Ba}_{3,9}\text{Sm}_{9,4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  (рис. 4, а), которая соответствовала низким и высоким значениям  $x$  в пределах образования твердых растворов  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ . Концентрация структурных дефектов уменьшалась, а гомогенность материалов системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  увеличивалась только в случае длительного времени спекания керамики ( $t \geq 3$  ч) (рис. 4, б).

Электрофизические характеристики  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  сильно зависят от ионов в подрешетке А ( $r_A$ ) [16, 21, 22]. При изменении редкоземельного иона в подрешетке А от La до Gd уменьшается величина диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь в BLTss. В то же время температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $T\text{K}\epsilon$  увеличивается и изменяет знак в ряду редкоземельных ионов, которые располагаются в подрешетке А, при переходе от Nd до Sm [22, 23]. При исследовании материалов системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  где  $x = 1.5$ , нами впервые была обнаружена аномалия на температурной зависимости диэлектрической проницаемости [23]. Позже были выявлены аномалии в температурных зависи-

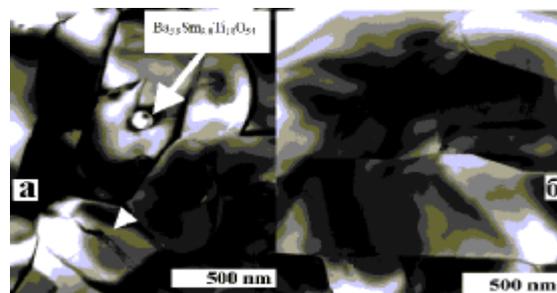


Рис. 4. Результаты TEM-анализа керамики  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ; время спекания 1 ч (а), более 3 ч (б).

мостях диэлектрических параметров ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) и в остальных материалах системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  [24]. Природа этих аномалий оставалась невыясненной. Более того, не было информации о существовании температурных аномалий диэлектрических параметров в других барий-лантаноидных аналогах, включая La-, Nd-, Gd-содержащие  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ . Поэтому мы попытались выяснить причину температурных аномалий диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, поскольку это позволяет установить природу термостабильности электрофизических свойств в данных системах.

Было найдено, что в La- и Nd-содержащих BLTss температурные аномалии диэлектрических параметров наблюдаются при низких температурах в широком частотном диапазоне, включая субмиллиметровую область (рис. 5) [25], причем температурное положение этих аномалий зависит не от частоты измерения, а только от химического состава.

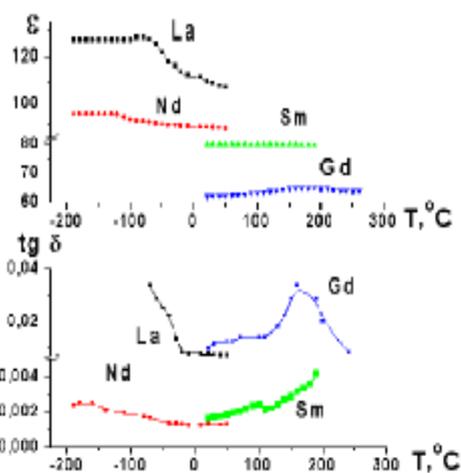


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрических параметров твердых растворов  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) на частоте 10 ГГц.

В Sm- и Gd-содержащих системах аномалии диэлектрических параметров появляются при температурах выше комнатных (рис. 5). Подобный характер температурные зависимости диэлектрических параметров имеют при возникновении сегнетоэлектрического или антисегнетоэлектрического упорядочения. Однако в случае BLTss петли гистерезиса не наблюдались, а температурная зависимость  $\epsilon$  не подчинялась закону Кюри–Вейсса, что указывало на отсутствие спонтанно-поляризованного состояния в этих материалах. Можно полагать, что возникновение диэлектрических аномалий связано с присутствием неизвестных фазовых переходов.

Поэтому были изучены с помощью методов низкотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (LT-DSC) и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа образцов системы  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x = 1.0$ ), в которых диэлектрические аномалии  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  наблюдались при температурах 100–120 °С. Нами не были установлены фазовые переходы [24], что было подтверждено авторами [26], которые проводили синхротронные рентгеноструктурные исследования образцов  $\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  в температурном интервале 10–295 К. Эти данные указывают на отсутствие структурных переходов в температурных интервалах, где отмечались аномалии диэлектрических параметров. Можно заключить, что температурные аномалии диэлектрических параметров не связаны с особенностями приготовления образцов и наличием структурных переходов.

На основании проведенного анализа было сделано предположение, что природа аномалии диэлектрических параметров связана с гармоническими и ангармоническими колебаниями кристаллической решетки BLTss, которые имеют различный характер влияния на температурное поведение диэлектрических параметров [25].

Как показали исследования, температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  в значительной степени зависят от гармонических и ангармонических мод колебаний кристаллической решетки. Поэтому с помощью различных гетеро- и изовалентных замещений в катионных подрешетках можно влиять на фоновый спектр кристаллической решетки и, как следствие, получать материалы с высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров, которые применяются в современных системах связи деци- и сантиметрового диапазонов волн [27–30].

**5. СВЧ-диэлектрики с "мобильной подрешеткой".** Авторы [31] сообщили о разработке новых СВЧ-диэлектриков с высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров на основе твердых растворов, где одна из фаз (литийсодержащая  $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$ ) имела положительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $T\text{K}\epsilon > 0$ . Однако объяснение природы этого факта в литературе отсутствовало.

Фаза  $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$ , кристаллизующаяся в структуре перовскита, принадлежит твердым растворам системы  $\text{Ln}_{2.3-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln}$  — редкоземельные элементы,  $\text{M}$  — щелочной ион) (рис. 6). В этой системе ионы  $\text{M}$  частично замещают ионы редкоземельных элементов. При этом сохраняется условие электронейтральности [32, 33]. Если  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ,

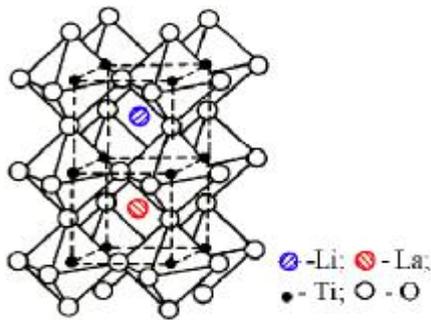


Рис. 6. Структура перовскита  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ .

материалы кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются низкими диэлектрическими потерями ( $\text{tg}\delta \leq 10^{-3}$ ), высокой проницаемостью в СВЧ-диапазоне (около 100) и  $\text{TK}\epsilon < 0$  [34]. В то же время при  $M = \text{Li}$  образуется система твердых растворов, в которой в одной подрешетке одновременно находятся ионы редкоземельных элементов, ионы лития, структурные вакансии, характеризующиеся  $\text{TK}\epsilon > 0$ . Ионы лития могут перемещаться вдоль структурных каналов, обеспечивая высокую проводимость по литию [35, 36], положительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\text{TK}\epsilon > 0$  и значительные диэлектрические потери в СВЧ-диапазоне. Последнее недопустимо при создании высокочастотных диэлектриков. Однако, как показали исследования, величину диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне можно значительно уменьшить, понизив уровень проводимости ионов лития. Последнее достигается замещением ионов лантана редкоземельными ионами с меньшим ионным радиусом. Это приводит к уменьшению размеров структурных каналов, в которых располагаются ионы лития, что обеспечивает понижение величины диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне за счет уменьшения подвижности ионов лития в структуре. При этом сохраняется  $\text{TK}\epsilon > 0$ . В результате были получены твердые растворы, в которых редкоземельные ионы одновременно замещаются щелочными ионами с большими (Na, K) и малыми (Li) ионными радиусами, характеризующиеся высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров в СВЧ-диапазоне (табл. 2) [37].

**6. СВЧ-диэлектрики на основе антисегнетоэлектриков — параэлектриков.** Величина диэлектрической проницаемости приведенных выше термостабильных СВЧ-диэлектриков не превышает 80—100. Для получения более высоких значений проницаемости наряду с оптическим и инфракрасным механизмами поляризации необходимо подключить другие ме-

ханизмы поляризации, связанные со спонтанно-поляризованным состоянием. Один из возможных путей разработки термостабильных СВЧ-резонансных элементов — создание двухслойных систем. Каждый из слоев должен иметь высокую электрическую добротность  $Q$  ( $Q = 1/\text{tg}\delta$ ), высокую проницаемость и различный по знаку  $\text{TK}\epsilon$  [38]. Известно большое число высокочастотных диэлектриков, которые в СВЧ-диапазоне характеризуются  $\text{TK}\epsilon < 0$  (в основном параэлектрики), тогда как с  $\text{TK}\epsilon > 0$  их мало (монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_3$ ).

Т а б л и ц а 2

Диэлектрические параметры материалов системы  $\text{Sm}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3-(1-x)\text{Sm}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  на 10 ГГц

$x$	$\epsilon$	$\text{TK}\epsilon$ , ppm/°C (20–100 °C)	$Q$ (10 ГГц)
0	80	–520	1300
0.30	95	–240	100
0.50	90	–140	150
0.55	85	–50	200
0.58	80	–5	200
0.60	75	+60	200
0.10	52	+580	100

Кроме того, они характеризуются в СВЧ-диапазоне относительно невысокими значениями  $\epsilon$  ( $\epsilon < 50$ ) и их использование в этом диапазоне позволяет получить двухслойные резонансные диэлектрические элементы с эффективной проницаемостью ( $\epsilon_{\text{эф}}$ ) не выше 50. Поэтому нами исследовалась возможность использования в качестве высокочастотных материалов с  $\text{TK}\epsilon > 0$  антисегнетоэлектриков на основе теллурсодержащих перовскитов типа  $\text{Pb}_2\text{VTeO}_6$  (V — ионы двухвалентных металлов) [39, 40]. Было установлено, что температурная зависимость  $\epsilon$  кобальт-теллуриата свинца ( $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6$ ) в СВЧ-диапазоне проходит через максимум (фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое) при 380 К (рис. 7). При комнатной температуре материалы этой группы имеют высокие значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon > 110$ . В температурном интервале 220—350 К зависимость  $\epsilon(T)$  близка к линейной и имеет  $\text{TK}\epsilon \sim 700 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . На основе параэлектриков ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) и антисегнетоэлектрика  $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6$  были приготовлены двухслойные резонансные элементы:  $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6-\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6-\text{SrTiO}_3$ . Для сравнения были исследованы известные двухслойные резонан-

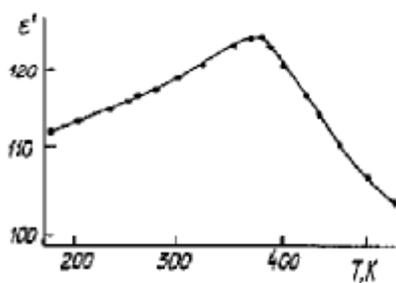


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{Pb}_2\text{CoTe}_6$  на частоте 10 ГГц.

ные диэлектрические элементы  $\text{LiNbO}_3\text{—TiO}_2$ . Из данных табл. 3 и рис. 8 видно, что двухслойные резонансные элементы на основе  $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6\text{—SrTiO}_3$  характеризуются в СВЧ-диапазоне высокими эффективной проницаемостью ( $\epsilon_{\text{эф}} \approx 135$ ), добротностью ( $Q_{10\text{ ГГц}} \sim 900$ ) и температурной стабильностью диэлектрических параметров ( $T\text{К}\epsilon$  стремится к нулю) [40]. Конечно, двухслойные системы имеют ряд недостатков, поскольку требуют механического соединения различных слоев.

Термостабильные СВЧ-диэлектрики с высокими проницаемостью ( $\epsilon \sim 430$ ) и добротностью ( $Q_{1\text{ ГГц}} \sim 700$ ) были получены авторами [41] на ос-

Т а б л и ц а 3

Свойства двухслойных резонансных элементов на 10 ГГц

Материалы системы	$Q_{\text{эф}}$	$\epsilon_{\text{эф}}$
$\text{Pb}_2\text{CoTe}_6\text{—TiO}_2$	1000	110
$\text{Pb}_2\text{CoTe}_6\text{—CaTiO}_3$	900	125
$\text{Pb}_2\text{CoTe}_6\text{—SrTiO}_3$	900	135
$\text{LiNbO}_3\text{—TiO}_2$	3000	49

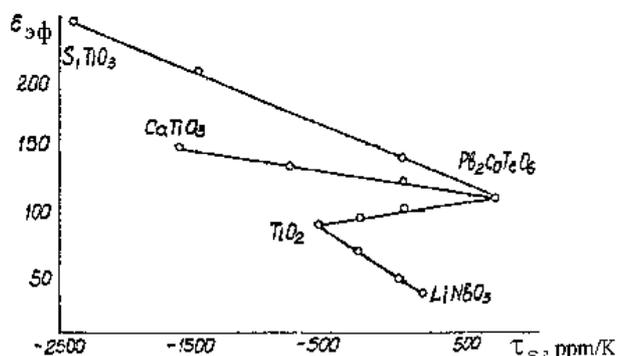


Рис. 8. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{\text{эф}}$ ) двухслойных резонансных элементов от температурного коэффициента частоты ( $\tau_{\epsilon}$ ) на 10 ГГц.

нове системы  $\text{Ag}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ , характеризующейся спонтанно поляризованным состоянием. Однако в материалах, в которых присутствует спонтанно поляризованное состояние, увеличение значения диэлектрической проницаемости всегда сопровождается повышением диэлектрических потерь, что ухудшает технические характеристики СВЧ-элементов, изготовленных на их основе.

### 7. СВЧ-диэлектрики на основе спонтанно поляризованных фаз.

Материалы, в которых присутствует фазовый переход из спонтанно-поляризованного в неполяризованное состояние при высоких температурах, характеризуются положительным  $T\text{К}\epsilon$ . Как правило, в области фазового перехода в диапазоне СВЧ значения  $\text{tg}\delta$  высокие, что связано с наличием подвижных доменных стенок (сегнетоэлектрики). Особенностью антисегнетоэлектриков является неподвижность доменных стенок. Это приводит к тому, что, например, антисегнетоэлектрик  $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6$  характеризуется относительно невысоким значением  $\text{tg}\delta$  при комнатных температурах в СВЧ-диапазоне [40]. В ряде случаев и сегнетоэлектрики имеют низкие значения  $\text{tg}\delta$ , например, монокристалл  $\text{LiNbO}_3$ , у которого фазовый переход наблюдается при высокой температуре ( $> 1200^\circ\text{C}$ ).

Интересно было выяснить возможность создания термостабильных СВЧ-диэлектриков на основе твердых растворов, образованных сегнетоэлектриками и/или антисегнетоэлектриками, которые характеризуются высокой температурой фазового перехода, а также материалов, имеющих дефектную (вакансионную) кристаллическую структуру. С этой целью исследовались материалы системы твердых растворов  $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ), которые образованы в результате взаимодействия фазы  $\text{Ln}_{2/3} \bullet_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  со структурой дефектного перовскита (рис. 9) и фазы  $\text{NaNbO}_3$  со структурой перовскита (рис. 10), в которой переход из спонтанно-поляризованного состояния в неполяризованное наблюдается при высокой температуре ( $> 520^\circ\text{C}$ ).

Анализ рентгеновских данных поликристаллических образцов  $\text{Ln}_{2/3}\text{Na}_{3x} \bullet_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) показал, что в зависимости от  $x$  образуются твердые растворы, относящиеся к трем разным пространственным группам. С увеличением  $x$  тип пространственной группы последовательно изменяется в ряду  $Pm\bar{m}m \rightarrow Pm\bar{m}n \rightarrow Pbcn$ . В интервале  $0 \leq x \leq 0.24$  независимо от  $\text{Ln}$  твердые растворы имеют структуру дефектного перовскита ( $\text{Ln}_{2/3} \bullet_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), где  $\bullet$  — вакансия в катионной подрешетке с пространственной группой  $Pm\bar{m}m$  [42].

При увеличении степени  $x$  независимо от типа

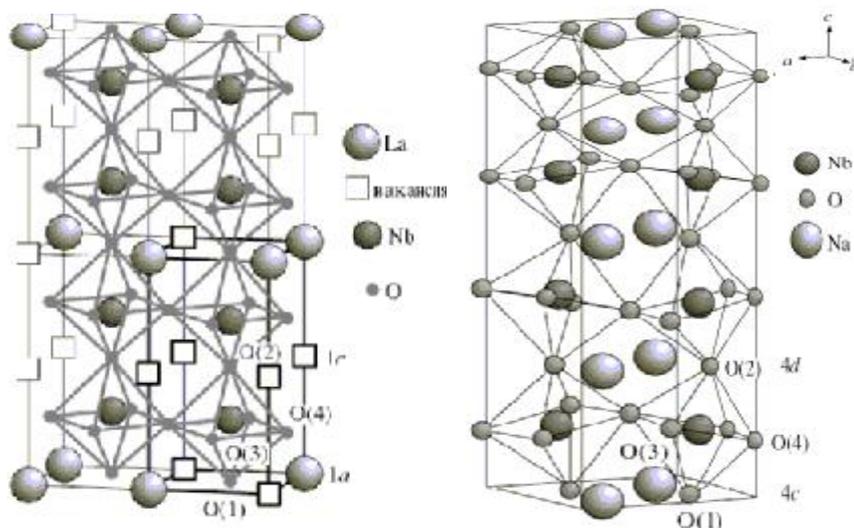


Рис. 9. Структура  $\text{Ln}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  типа дефектного перовскита (пр.гр.  $Pm\bar{m}m$ ): позиции атомов La (1a) 0 0 0; Nb (2r) 1/2 1/2 z; O(1) (1f) 1/2 1/2 0; O(2) (1h) 1/2 1/2 1/2; O(3) (2s) 1/2 0 z; O(4) (2r) 0 1/2 z; позиции вакансий (1c) 0 0 1/2.

Рис. 10. Структура  $\text{NaNbO}_3$  типа перовскита при комнатной температуре (пр.гр.  $Pbcm$ ): позиции атомов Na(1) (4c) x 1/4 0; Na(2) (4d) x y 1/4; Nb (8c) x y z; O(1) (4c) x 1/4 0; O(2) (4d) x y 1/4; O(3) (8c) x y z; O(4) (8c) x y z.

Ln пространственная группа изменяется от  $Pm\bar{m}m$  к  $Pm\bar{m}n$ . В неодимсодержащих твердых растворах изменение пространственной группы практически не приводит к изменению нормированного объема элементарной ячейки  $V/Z$ , в лантансодержащих — монотонное изменение  $V/Z(x)$  сопровождается незначительным перегибом в области концентраций натрия, соответствующей переходу от  $Pm\bar{m}m$  к  $Pm\bar{m}n$ . Наблюдаемые отличия в характере зависимостей  $V/Z(x)$ , вероятно, связаны с тем, что величина ионного радиуса  $\text{Na}^+$  меньше, чем замещаемого иона  $\text{La}^{3+}$ , в то время как отличия в величинах ионных радиусов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nd}^{3+}$  незначительны. Близость величин ионных радиусов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nd}^{3+}$  приводит к существованию более широкой концентрационной области ( $0.24 \leq x \leq 0.54$ ), соответствующей пространственной группе  $Pm\bar{m}n$ , для неодимсодержащих твердых растворов по сравнению с лантансодержащими ( $0.24 \leq x \leq 0.45$ ).

В интервалах  $0.54 \leq x \leq 0.66$  в случае неодима и  $0.45 \leq x \leq 0.66$  — для лантана, кристаллическая структура твердых растворов  $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  относится к пространственной группе  $Pbcn$ , характерной для  $\text{NaNbO}_3$  при комнатной температуре [43]. Фактически, при увеличении содержания натрия в системе наблюдается снижение симметрии твердых растворов от  $Pm\bar{m}m$  к  $Pm\bar{m}n$  и к  $Pbcn$ .

Материалы  $\text{La}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Nd}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0$ )

характеризуются высоким значением проницаемости (130 и 160 соответственно) и относительно низкими диэлектрическими потерями (в обоих случаях  $\text{tg}\delta$  порядка  $2-5 \cdot 10^{-3}$  на частоте 10 ГГц). Дисперсия диэлектрической проницаемости отсутствует. На температурной зависимости  $\epsilon(T)$  материалов  $\text{La}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Nd}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  в СВЧ-диапазоне наблюдаются перегибы. В области низких температур значение  $\epsilon$  слабо меняется с ростом температуры.

С увеличением значений  $x$  в материалах системы  $\text{Ln}_{2/3}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) величина  $T\text{K}\epsilon$  изменяет знак от отрицательных до положительных значений. Концентрационные зависимости диэлектрических параметров в СВЧ-диапазоне приведены на рис. 11. В пределах  $0 \leq x \leq 0.24$  (пространственная группа  $Pm\bar{m}m$ ) повышение концентрации натрия

приводит к незначительному увеличению значе-

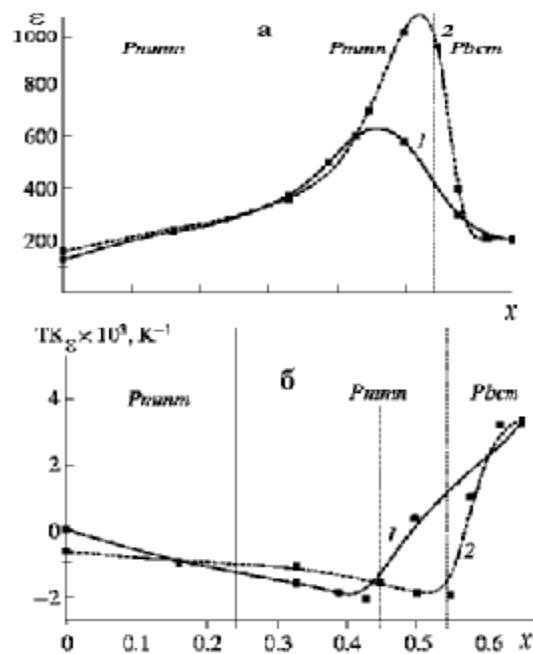


Рис. 11. Зависимости диэлектрической проницаемости (a) и температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (б) от содержания натрия в твердых растворах  $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (1) и  $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (2).

ния проницаемости независимо от типа редкоземельного элемента (La или Nd), что объясняется возрастанием концентрации катионных вакансий.

В пределах пространственной группы  $Pm\bar{m}n$  величина проницаемости значительно увеличивается с ростом  $x$ , проходя через максимум, когда тип пространственной группы изменяется от  $Pm\bar{m}n$  до  $Pbcm$ . Исследования показали возможность создания термостабильных диэлектриков на основе системы  $Ln_{2/3}Na_{3x} \cdot 4/3-2xNb_2O_6$  ( $Ln = La, Nd$ ), которые в СВЧ-диапазоне характеризуются высокой проницаемостью ( $\epsilon \sim 300-600$ ) и относительно низкими диэлектрическими потерями ( $tg\delta \sim 2-7 \cdot 10^{-3}$ ) [44—47].

Рассмотренные выше системы в СВЧ-диапазоне характеризуются относительно высокой термостабильностью электрофизических свойств ( $TK\epsilon \sim 10^{-5}-10^{-6} K^{-1}$ ), электрической добротностью  $Qf \leq 12000$  и относительно высокими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \geq 80-600$ ). Это позволяет разрабатывать на их основе элементы для систем связи дециметрового диапазона, где особенно важны вопросы микроминиатюризации, для решения которых необходимы высокие значения  $\epsilon$ .

Однако в сантиметровом и особенно в миллиметровом диапазоне волн требуются материалы, имеющие относительно низкие значения проницаемости (10—30). При этом они должны обладать очень высокими значениями электрической добротности ( $Qf \geq 80000-100000$ ). Рассмотрим некоторые системы, которые являются перспективными для этих целей.

**8. СВЧ-диэлектрики на основе  $M_{1+x}Nb_2O_6$  ( $M$  — Mg, Co, Zn) со структурой колумбита.** Среди известных на сегодняшний день СВЧ-диэлектриков значительный интерес представляют ниобаты  $M^{2+}Nb_2O_6$  ( $M$  — Mg, Co, Zn) со структурой колумбита. Кристаллическая структура колумбита  $A^{2+}Nb_2O_6$  представляет собой бесконечные зигзагообразные цепи кислородных октаэдров, соединенных общими ребрами (рис. 12) [48]. Для этой структуры возможно перераспределение кристаллографических позиций, находящихся в кислородных октаэдрах, между ионами  $A^{2+}$  и  $Nb^{5+}$  [48]. При этом можно ожидать, что размер иона  $A^{2+}$  и соотношение катионов  $Nb^{5+}:A^{2+}$  в элементарной ячейке будут влиять на кристаллографические искажения структуры колумбита и, как следствие, на фазовый состав и электрофизические свойства синтезированных материалов.

Материалы  $ZnNb_2O_6$  и  $MgNb_2O_6$  характеризуются высокой электрической добротностью (3000 и

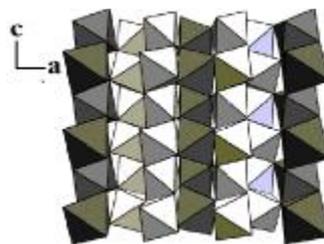
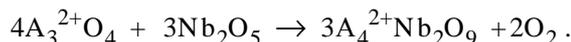
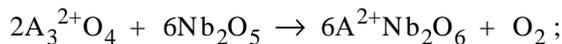


Рис. 12. Структура колумбита  $A^{2+}Nb_2O_6$ .

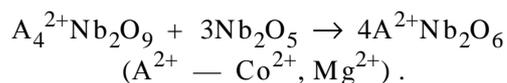
9400 соответственно) и диэлектрической проницаемостью (23 и 20 соответственно) [49—51]. В отличие от магний- и цинксодержащих ниобатов литературные данные о диэлектрических свойствах ниобата кобальта  $CoNb_2O_6$  весьма противоречивы. Например, в работе [49] сообщалось о низких значениях добротности для  $CoNb_2O_6$  ( $Qf = 11000$ ), в то время как в [51] приведены более высокие ( $Qf = 40000$ ). Ранее [52, 53] было показано, что получение однофазных материалов  $M^{2+}Nb_2O_6$  в значительной мере зависит от условий их синтеза. Так, сложность получения однофазного ниобата магния со структурой колумбита объясняется, в частности, одновременным образованием двух фаз — колумбита  $MgNb_2O_6$  и корунда  $Mg_4Nb_2O_9$  [54]. Следует отметить, что в системе  $Mg-Nb-O$  образуется ряд соединений:  $MgNb_2O_6$ ,  $Mg_4Nb_2O_9$ ,  $Mg_5Nb_4O_{15}$ ,  $Mg_{1/3}Nb_{11(1/3)}O$  [55, 56], однако только фазы  $MgNb_2O_6$  (структура колумбита) и  $Mg_4Nb_2O_9$  (структура корунда) стабильны при комнатной температуре [57]. Поэтому даже после длительной термообработки при высокой температуре ( $T > 1100^\circ C$ ) [53] промежуточные фазы присутствовали в конечном продукте (как правило, фаза корунда). В подобных случаях на фазовый состав и электрофизические свойства существенное влияние может оказывать даже незначительное отклонение от стехиометрии. В связи с этим нами было исследовано влияние малых отклонений от стехиометрии в материалах  $A^{2+}Nb_2O_6$  ( $A$  — Co, Mg, Zn) со структурой колумбита на фазовый состав, микроструктуру и СВЧ-свойства [58—60].

Нами было показано, что образование кобальт- и магнийсодержащих ниобатов со структурой колумбита при использовании метода твердофазных реакций является многостадийным процессом. При этом в интервале температур  $700-1000^\circ C$  происходят параллельно два процесса образования ниобатов со структурой колумбита  $A^{2+}Nb_2O_6$  и структурой корунда  $A_4^{2+}Nb_2O_9$  ( $A^{2+}$  —  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ):



При более высоких температурах ( $> 1000^\circ C$ )

образование структуры колумбита происходило при взаимодействии фазы  $A_4^{2+}Nb_2O_9$  с не прореагировавшим  $Nb_2O_5$ :



В то же время синтез  $ZnNb_2O_6$  со структурой колумбита происходит в интервале температур 500–800 °С без образования промежуточных продуктов.

При отклонении от стехиометрии в системе  $A^{2+}_{1+x}Nb_2O_6$  ( $A^{2+}$  —  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), когда  $x < 0$ , образцы содержали две фазы — основную фазу  $A^{2+}Nb_2O_6$  со структурой колумбита и фазу  $Nb_2O_5$ , концентрация которой возрастала с увеличением  $x$  (рис. 13). При  $x > 0$  во всех трех системах существует узкая область концентраций, в которой образцы однофазны. При дальнейшем отклонении

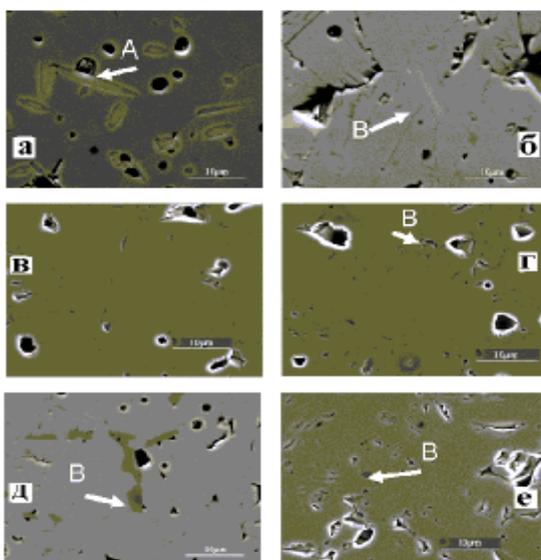


Рис. 13. Микрофотографии шлифов поликристаллических образцов состава  $Co_{1-x}Nb_2O_{6-x}$  с  $x=0.05$  (а),  $x=0.03$  (б),  $x=0$  (в),  $x=-0.03$  (г),  $x=-0.05$  (д, е), спеченных при 1500 °С в течение 1 ч (а–е, г), 6 ч (д): А —  $Nb_2O_5$ , В —  $Co_4Nb_2O_9$ .

от стехиометрии в сторону увеличения избытка кобальта, магния или цинка образуются дополнительные фазы.

Неожиданными оказались результаты исследования электрофизических свойств в СВЧ-диапазоне. При  $x < 0$ , когда присутствовали следы второй фазы  $Nb_2O_5$ , образцы характеризовались низкими значениями электрической добротности. В то же время экстремально высокие значения электрической добротности ( $Q \cdot f$ ) наблюдались при  $x > 0$  (рис. 14). Например, в  $Mg_{1+x}Nb_2O_6$  величина  $Q \cdot f$  достигала

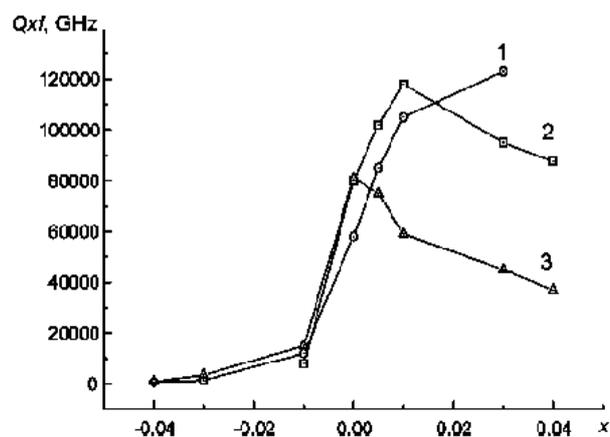


Рис. 14. Концентрационные зависимости произведения  $Q \cdot f$  образцов системы  $A_{1-x}Nb_2O_6$ , где А = Mg (1), Zn (2), Co (3). Образцы спекались на воздухе 8 ч при 1400 (1 и 3) и 1300 °С (2).

значений 128000 при  $x \geq 0.03$ —0.05 в многофазных образцах, в которых одновременно с основной фазой  $MgNb_2O_6$  (структура колумбита) присутствовала фаза  $Mg_4Nb_2O_9$  (структура корунда). Объясняется это высокими значениями электрической добротности ( $Q \cdot f \sim 230000$ ) дополнительной фазы  $Mg_2Nb_4O_9$ . Однако дальнейшее отклонение от стехиометрии приводит к значительному понижению значений проницаемости, связанному с тем, что  $\epsilon$  фазы корунда равнялась 11. Этот пример интересен тем, что каждая из фаз  $MgNb_2O_6$  и  $Mg_2Nb_4O_9$  характеризуется определенными преимуществами и недостатками. И только многофазные материалы на их основе имеют в СВЧ-диапазоне как относительно высокую проницаемость ( $\epsilon \sim 20$ ), так и высокую электрическую добротность ( $Q \cdot f \sim 128000$ ).

**9. СВЧ-диэлектрики на основе  $Ba(M_{1/3}^{2+}M_{2/3}^{5+})O_3$  ( $M^{2+}$  — Mg, Zn, Co, Ni;  $M^{5+}$  — Ta, Nb) с экстремально высокой электрической добротностью.** Впервые соединения  $Ba(B_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+})O_3$ , где  $B^{2+}$  — Mg, Zn, Co, Ni;  $B^{5+}$  — Ta, Nb (кристаллическая структура перовскита), были синтезированы авторами [61—64]. В них наблюдается упорядочение ионов в подрешетке В типа 2:1, в которой два слоя, заполненные ионами  $B^{5+}$ , чередуются с одним слоем, заполненным ионами  $B^{2+}$ . Авторы [65, 66] показали, что танталсодержащие материалы обладают высоким значением электрической добротности в СВЧ-диапазоне. Следует отметить, что синтез этих материалов связан со многими проблемами. Керамика спекается при высокой температуре, что может приводить к значительному испарению компонентов (кобальта, цинка), и, как следствие, к ухудшению электрических свойств. При синтезе методом твердофазных реакций

в керамике часто присутствуют дополнительные фазы  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  [67], которые отрицательно влияют на величину электрической добротности. Для предотвращения этого авторы [68] проводили синтез из растворов, где в качестве исходных компонентов применяли растворы, содержащие  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , к которым прибавляли раствор аммиака с оксихинолином. Было установлено, что в этом случае однофазный продукт  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  образуется после  $1300^\circ\text{C}$  без промежуточных фаз. Однофазный  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  был получен и по методу твердофазных реакций, с использованием в качестве исходных компонентов высокоактивных реагентов [67—69].

При синтезе танталсодержащих материалов значительной проблемой было получение высокоплотной керамики. Поэтому Nomura с соавторами [70] предложил получать плотную керамику ( $\rho \approx 7520 \text{ кг/м}^3$ ), дополнительно используя примеси марганца. Matsumoto и Niuga [7] для этих же целей применяли быстрый нагрев ( $330^\circ\text{C/мин}$ ), что позволило достичь 96 % теоретической плотности. Для ускорения спекания и упорядочения ионов в подрешетке В авторами [72—74] были предложены в качестве исходных реагентов предварительно синтезированный  $\text{MTa}_2\text{O}_6$  ( $\text{M} — \text{Mg, Zn}$ ) и  $\text{BaCO}_3$ . Repoult с сотрудниками [75] синтезировал мелкодисперсный  $\text{Ba}(\text{MgTa})\text{O}_3$  методом золь-гель. В этом случае плотную керамику удавалось получить без дополнительных присадок.

Значительное влияние на величину электрической добротности в перовскитах типа  $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  оказывают тип и степень упорядочения ионов в подрешетке В [76]. Было установлено, что, проводя частичное замещение ионов в подрешетке В ионами  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Tl}^{4+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ , можно увеличить степень упорядочения ионов типа 1:2 и, как следствие, повысить величину электрической добротности [77, 78].

На упорядочение ионов в подрешетке В влияние оказывают также незначительные замещения ионов в подрешетке А. Так, в работе [77] показано, что частичное замещение ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ионами  $\text{La}^{2+}$  в магний-танталате бария приводит к переходу упорядочения ионов подрешетки В от типа 2:1 (пространственная группа  $Pm\bar{3}I$ ) к типу 1:1 (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Подобные изменения типа упорядочения ионов в подрешетке В были обнаружены при частичном замещении ионов бария ионами лантана в цинк-ниобате бария со структурой перовскита [78]. Этот результат показывает, что тип упорядочения ионов в подрешетке В очень чувствителен к химическому составу и технологии получения. Упорядочение типа 1:1 ионов подрешетки В в соеди-

нениях  $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  объяснялось в рамках модели "space—charge" [79, 80], согласно которой позиции в упорядоченной структуре  $\text{Ba}(\beta'_{1/2}\beta''_{1/2})\text{O}_3$  (тип 1:1) могут занимать только ионы  $\text{B}^{2+}$  и  $\text{B}^{5+}$ . Поскольку в этом случае в кристаллической фазе не будет выполняться условие электронейтральности, то можно предположить, что домены упорядоченной кристаллической фазы (тип упорядочения 1:1), которая имеет некомпенсированный заряд, находятся в разупорядоченной, обогащенной ионами  $\text{B}^{5+}$  матрице, в результате чего и выполняется условие электронейтральности по объему материала.

Однако при исследовании системы твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 — x\text{La}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) было показано, что упорядочение типа 1:2 сохраняется в интервале  $0 \leq x \leq 0.5$  [78], в то время как в интервале  $0.05 \leq x \leq 0.6$  наблюдается упорядочение 1:1 ионов в подрешетке В. При этом агрегация отсутствовала. Исследование микроструктуры не выявило существования области разупорядоченной перовскитной фазы, что предполагалось в модели "space—charge". Поэтому для описания упорядочения 1:1 ионов в подрешетке В была предложена модель "random—site" [78, 81—83]. Согласно этой модели упорядочение 1:1 в приведенных выше системах описывается следующим образом. Есть две чередующиеся кристаллографические плоскости, в которых располагаются ионы подрешетки В. Одна из них занята катионами  $\text{B}^{5+}$ , в то время как другая — катионами  $\text{B}^{2+}$  и оставшимися катионами  $\text{B}^{5+}$ , которые в данной кристаллографической плоскости разупорядочены.

Таким образом, в соединениях со структурой перовскита типа  $\text{Ba}(\text{M}_{1/3}^{2+}\text{M}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  ионы подрешетки В могут быть полностью разупорядочены, а также упорядочены по типу 1:2 или 1:1. Расчет энергии кристаллической решетки упорядоченной и разупорядоченной структур показал [84], что упорядоченная характеризуется более низкой энергией Маделунга, что указывает на стабильность структуры. Как показали исследования электрофизических свойств соединений  $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ , упорядочение ионов в подрешетке В существенно влияет на величину электрической добротности [85].

Следует отметить, что соединения со структурой перовскита  $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  и упорядочением типа 1:1 катионов в подрешетке В, как правило, характеризуются относительно невысокими значениями электрической добротности [86]. Ее наивысшее значение наблюдается в соединениях  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  и  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ . В них В-катионы стехиометрически упорядочены в гексагональной элементарной ячейке  $Pm\bar{3}I$  (упорядочение 2:1), в которой

слои катионов  $Ta^{5+}$  и  $Zn(Mg)^{2+}$  последовательно располагаются вдоль (111) кристаллографической плоскости (рис. 15). Катионные слои разделены слоями кислорода, смещенными по направлению к малым пятивалентным катионам тантала [85]. Ве-

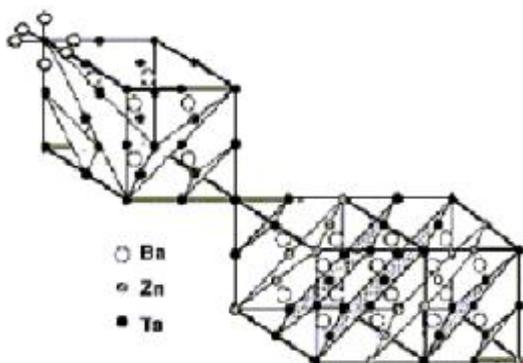


Рис. 15. Схематическое представление катионного упорядочения 1:2 в  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{1/3})O_3$ . Сверху слева показаны два возможных (111) направления для ориентации Zn и Ta в перовскитной структуре; ниже справа показан один из возможных вариантов 1:2 упорядочения. Ионы кислорода упущены для ясности [81].

личина электрической добротности очень чувствительна к упорядочению в В-подрешетке [65, 87]. Ее удастся существенно увеличить, используя дополнительный отжиг. Например, величина  $Q \cdot f$  повышалась от 60000 до 168000 после дополнительного отжига при  $1350^\circ C$  в течение 120 ч [65].

Тамура и др. [88] показали, что добротность в  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  можно улучшить введением малой концентрации (<4 % мол.)  $BaZrO_3$  (BZ). При этом значительно сокращается время спекания керамики, необходимое для получения высоких значений электрической добротности (было получено  $Q \cdot f = 105000$  при добавлении 4 % мол. BZ). Это объяснялось образованием дефектов в подрешетке В, присутствие которых ускоряло упорядочение катионов в этой подрешетке. По мере увеличения концентрации BZ менялся тип упорядочения (когда замещение достигает 4 % мол.), система становится 1:1 упорядоченной и имеет удвоенную ячейку. Подобные закономерности также наблюдались при добавлении к  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  небольших количеств  $BaWO_4$  [89] и  $BaSnO_3$  [90]. Индивидуальные соединения  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  и  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  позволяют получить высокие значения электрической добротности, однако их электрофизические свойства характеризуются невысокой термостабильностью. Поэтому для повышения термостабильности электрических свойств синтезируют материалы на основе твердых растворов, где

крайние члены имеют различные по знаку температурные зависимости проницаемости. Материалы на основе твердых растворов обладают более высокой термостабильностью, однако величина электрической добротности уменьшается по сравнению с индивидуальными соединениями, что, в частности, можно объяснить снижением упорядочения катионов в подрешетке В. На основе твердого раствора, например  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , получены материалы, обладающие высоким уровнем электрофизических свойств:  $\epsilon = 30-40$ ,  $T\epsilon = (0-28) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ ,  $Q_{8 \Gamma\Gamma\Gamma} = 15000$  [91].

На сегодняшний день материалы на основе танталосодержащих перовскитов обладают самыми высокими значениями электрической добротности в СВЧ-диапазоне среди диэлектриков с повышенным значением  $\epsilon$ . Однако сложность их синтеза — высокие температуры спекания ( $T_{\text{сп}} > 1600^\circ C$ ), необходимость длительного дополнительного отжига ( $T_{\text{отж}} \approx 1500^\circ C$ , 20—120 ч), низкая повторяемость свойств, а также высокая цена тантала (в 2000 г. цена реагентов, содержащих тантал, увеличилась на 500 %) — требует поиска новых перспективных систем. Поэтому в последние годы внимание уделяется именно ниобийсодержащим соединениям  $Ba(Nb_{2/3}B_{1/3}^{2+})O_3$ , где  $B^{2+}$  — Mg, Zn, Co, кристаллизующимся в структуре перовскита [92—94].

Эти материалы спекаются при более низкой температуре и для них необходимы более дешевые реагенты. Однако их основным недостатком являются более низкие значения электрической добротности по сравнению с танталосодержащими перовскитами [95, 96]. Нами впервые было показано, что материалы на основе  $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  в ряде случаев могут иметь экстремально высокую электрическую добротность ( $Q \cdot f \approx 150000$ ) [97]. Появились новые сообщения [5, 98, 99], указывающие на перспективность создания высокодобротных СВЧ-диэлектриков на основе ниобийсодержащих перовскитов. Однако имеется много нерешенных вопросов, относящихся, в первую очередь, к природе диэлектрических потерь в этих материалах и нахождению путей управления ими, а также к повышению стабильности в получении высоких значений электрической добротности. Поэтому в ближайшие годы можно ожидать значительной активности исследователей в этом направлении.

**10. Многофазные СВЧ-диэлектрики.** Обычно высокое значение добротности наблюдается в однофазных системах. Более того, в случае сложных катионных подрешеток необходимо, чтобы ионы были упорядочены по определенному типу [81, 82]. В многофазных системах, которые отличаются хи-

мической неоднородностью, как правило, наблюдаются значительные диэлектрические потери (относительно низкая добротность). Однако при исследовании полтитанатов бария нами было показано, что могут образовываться многофазные системы, имеющие проницаемость  $\epsilon = 36\text{—}39$ , высокую электрическую добротность и термостабильность электрофизических свойств. При добавлении оксида цинка к полтитанатам бария дополнительно образуется фаза  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  [100], химически не взаимодействующая с основной фазой. Образуется многофазная система, в которой основная и дополнительная фазы имеют различную по знаку зависимость  $\epsilon(T)$ , что обеспечивает реализацию эффекта объемной термокомпенсации и, как следствие, высокую термостабильность электрофизических свойств ( $TК\epsilon = \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) в СВЧ-диапазоне. Полученные многофазные диэлектрики имеют высокий уровень электрической добротности ( $Q_{10 \text{ ГГц}} \sim 6500\text{—}7000$ ).

Еще одним примером многофазных СВЧ-диэлектриков являются материалы  $\text{TiO}_2$ , а именно соединения  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , которые имеют высокие величины добротности ( $Q_{10 \text{ ГГц}} \sim 5000\text{—}10000$ ) и диэлектрической проницаемости (14 и 16 соответственно) [101]. Недостатком этих материалов является температурная нестабильность электрофизических параметров ( $TК\epsilon = (40\text{—}50) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Для повышения величины электрической добротности ионы магния частично замещали ионами кобальта, а для повышения температурной стабильности электрофизических свойств добавляли небольшие количества параэлектрической фазы  $\text{CaTiO}_3$ , которая характеризуется высоким отрицательным значением  $TК\epsilon$ . Как показали исследования, в этом случае образуются многофазные системы (рис. 16) химически не взаимодействующих фаз [102—104]. Это позволило получить термостабильные СВЧ-диэлектрики с величиной проницаемости около 18—20, высокими значениями электрической доброт-

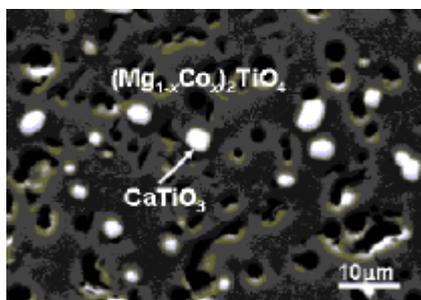


Рис. 16. Микрофотография шлифа керамики состава  $0.93[0.98\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{—}0.02\text{Co}_2\text{TiO}_4]\text{—}0.07\text{CaTiO}_3$ .

ности ( $Q \cdot f \geq 5000\text{—}10000$ ) и термостабильностью электрических свойств. Можно полагать, что высокие значения  $Q$  обеспечиваются тем, что размеры химической неоднородности значительно меньше длины электромагнитной волны в диэлектрике и потому не приводят к заметному рассеянию электромагнитных волн.

**11. Анализ физических свойств СВЧ-диэлектриков.** Основное внимание при анализе физических свойств СВЧ-диэлектриков уделяется температурному коэффициенту диэлектрической проницаемости ( $TК\epsilon$ ) и диэлектрическим потерям ( $\text{tg}\delta$ ). Выражение для  $TК\epsilon$  можно вывести непосредственно из уравнения Клаузиуса–Мосотти [105]:

$$TК\epsilon = \frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{\epsilon} \left[ \frac{\nu}{\alpha} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \nu} \right)_T a_l + \frac{1}{3\alpha} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_\nu - a_l \right], \quad (4)$$

где  $a_l$  — коэффициент линейного температурного расширения.

Следует отметить, что в уравнении (4) поляризация  $\alpha$  равна сумме поляризаций всех атомов ячейки, объем которой  $\nu$ , только если все атомы структуры имеют кубическое окружение. Это имеет место, например, в случае щелочно-галогидных кристаллов. В более сложных структурах применяют эффективную поляризацию  $\alpha$  [106]. Например, для перовскитной структуры эффективную поляризацию  $\alpha_{\text{эф}}$  получают введением дополнительной ионной составляющей поляризации  $\Delta\alpha^i$  к электронной и ионной поляризации всех атомов в элементарной ячейке. В этом случае в выражении (4) последний член —  $a_l$  нужно записать как  $a_l \Delta\alpha^i$  [105]. Анализ величины  $TК\epsilon$  различных материалов в зависимости от химического состава показал [107], что большое положительное значение  $TК\epsilon$  в щелочно-галогидных кристаллах, вероятно, возникает в результате высокой ионной поляризуемости  $\alpha^i$  и большого температурного расширения  $a_l$ . Существуют соединения, например,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ , поведение  $\epsilon(T)$  которых иное, чем параэлектриков. Объясняется это наличием несегнетоэлектрических фазовых переходов [105], связанных с поворотом кислородных октаэдров. Подобные несегнетоэлектрические фазовые переходы обнаружены, например, в системе  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [108]. Было показано, что структурные переходы сопровождаются изменением знака  $TК\epsilon$ , хотя величина  $\epsilon$  не претерпевает заметных изменений, характерных для спонтанно-поляризованного состояния. Подобные зависимости обнаружены также в системе  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [109]. При из-

менении  $x$  наблюдается корреляция между величиной толеранс-фактора ( $t$ ) и наклоном кислородных октаэдров, что и приводит к изменению знака  $TK\epsilon$ .

При исследовании диэлектрических потерь в СВЧ-диэлектриках рассматривают три источника потерь: 1) в идеальном кристалле, связанные с ангармонизмом, который обусловлен взаимодействием между фононами кристалла, что ведет к затуханию оптических фононов; такие потери обычно называют собственными (intrinsic) потерями; 2) в реальном гомогенном материале, вызванные отклонением в периодичности решетки или периодичности дефектов (точечные дефекты, легирующие атомы, вакансии или спаренные дефекты, которые ведут к квазисвязанным состояниям); такие дефекты приводят к рассеянию фононов; 3) в реальных негомогенных кристаллических материалах, вызванные существованием дислокаций, границ зерен, включая и вторые фазы; эти дефекты обычно называют внешними (extrinsic) потерями.

Дисперсия  $\epsilon$  для инфракрасной поляризации обычно описывается уравнением Друде–Лорентца:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 - (\omega/\omega_T)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_T)}, \quad (5)$$

где  $\epsilon_{\infty}$  — проницаемость на оптических частотах;  $\omega_T$  — частота поперечной оптической моды;  $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$  — диэлектрическая сила осциллятора;  $\Gamma$  — относительное затухание.

Используя уравнение (5), можно оценить диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ ), относящиеся к затуханию фононов в СВЧ-диапазоне (собственные потери) ( $\omega \gg \omega_T$ ):

$$\text{tg}\delta \approx \Gamma \frac{\omega}{\omega_T^4} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}. \quad (6)$$

Даже в идеальном кристалле потери могут возникать за счет проявления ангармонизма колебаний. При этом могут преобладать трехфононные и четырехфононные взаимодействия, при которых  $\Gamma \sim T$  и  $\Gamma \sim T^2$  соответственно [110]. Уравнение (6) показывает, что в случае доминирования собственных потерь произведение электрической добротности ( $Q = 1/\text{tg}\delta$ ) и частоты  $f$  ( $\omega = 2\pi f$ ) есть величина постоянная, которая применяется для анализа СВЧ-диэлектриков.

Для определения собственных потерь обычно используют ИК-спектроскопию [111, 112], поскольку на ИК-частотах величина собственных потерь значительно выше внешних. Определив собственные потери на ИК-частотах, можно аппроксимировать

величину  $Q \cdot f = \text{const}$  на СВЧ-частоты и тем самым рассчитать внешние потери, связанные с несовершенством керамики, которые можно уменьшить, улучшая технологию.

Одним из важных вопросов, относящихся к определению диэлектрических потерь в СВЧ-керамике, является возможность определения собственных потерь исключительно по данным ИК-спектроскопии. С этой целью авторы [113, 114] исследовали несколько соединений типа  $\text{Ba}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$  в широком частотном ( $10^2$ — $10^{14}$  Гц) и температурном (20–600 К) диапазоне. На основании полученных данных пришли к следующим выводам:

- СВЧ-потери, рассчитанные из ИК-спектров по уравнению (6) могут быть интерпретированы как нижняя граница внутренних потерь;
- экстраполированные СВЧ-потери по ИК-данным систематически ниже полученных в соответствии с микроскопической теорией [115];
- величина внутренних потерь коррелирует с толеранс-фактором ( $t$ ); увеличение внутренних потерь с уменьшением  $t$  указывает на то, что основной вклад в них вносит низкочастотная мода колебаний;
- величина внутренних потерь изменяется с величиной  $\epsilon$  по закону  $\text{tg}\delta \sim \epsilon^a$ , где  $a = 4$ .

Не менее важно выяснить влияние катионного упорядочения на СВЧ-потери. Ранее [61] было показано, что упорядочение катионов в  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  и  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  позволяет уменьшить СВЧ-потери. Однако при исследовании материалов системы  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$  было установлено, что замещение ионов  $\text{Zr}^{4+}$  ионами  $\text{Sn}^{4+}$  приводит к подавлению упорядочения катионов [116], а величина  $Q$  при этом растет [108]. Вероятно, в системе  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$  рост  $Q$ , при замещении ионов  $\text{Zr}^{4+}$  с большим ионным радиусом на ионы  $\text{Sn}^{4+}$  с меньшим ионным радиусом, связан с уменьшением собственных потерь.

**12. Применение СВЧ-диэлектриков.** Сверхвысокочастотные диэлектрики применяются в современных системах связи при изготовлении диэлектрических резонаторов (ДР) различных типов, подложек для гибридных интегральных схем СВЧ. На основе диэлектрических резонаторов разрабатываются радиофильтры, их используют также при изготовлении твердотельных генераторов. В интервале частот 150 МГц – 3 ГГц часто применяют коаксиальные резонаторы, поверхность которых металлизирована (рис. 17). Высота четвертьволнового коаксиального резонатора определяется по формуле:

$$l = \frac{\lambda_0}{4} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}, \quad (7)$$



Рис. 17. Коаксиальные диэлектрические резонаторы.

где  $\lambda_0$  — длина электромагнитной волны в вакууме;  $\epsilon$  — величина диэлектрической проницаемости в рабочем диапазоне частот.

На более высоких частотах, как правило, используют открытые резонаторы (рис. 18), диаметр которых определяется по формуле:

$$D = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}}. \quad (8)$$

Характеристическими для диэлектрических резонаторов (коаксиальных и открытых) обычно являются моды  $TE_{01S}$  и  $H_{01S}$ .

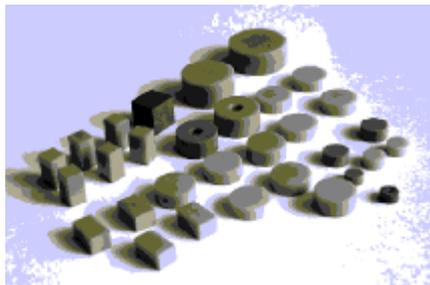


Рис. 18. Открытые диэлектрические резонаторы.

Величина добротности ( $Q$ ) коаксиального резонатора определяется как диэлектрическими потерями в диэлектрике, так и потерями в металлическом покрытии резонатора, которые могут быть значительными, поэтому величина  $Q$  коаксиальных резонаторов, как правило, меньше 1000, что является их недостатком. В то же время электрическая добротность открытых резонаторов определяется только диэлектрическими потерями в диэлектрике (собственными и внешними). Поэтому электрическая добротность открытых резонаторов больше 1000. Поскольку открытые резонаторы имеют высокое значение  $Q$ , их можно использовать в дециметровом диапазоне частот (около 1 ГГц), хотя в этом случае их размеры становятся большими.

Размеры открытых диэлектрических резонато-

ров, работающих на характеристических модах  $TE_{01S}$  и  $H_{01S}$ , становятся очень малыми на частотах выше 30 ГГц, что делает невозможным их применение в этом диапазоне. Поэтому на частотах выше 30 ГГц целесообразно использовать нестандартные моды колебаний, например, моды шепчущих галерей (*whispering gallery mode*).

Современные системы связи, в которых применяются диэлектрические резонаторы, работают в интервале температур  $-40$ – $80$  °С. Поэтому требуется высокая термостабильность резонансной частоты диэлектрического резонатора. Необходимо, чтобы температурный коэффициент частоты стремился к нулю, он определяется как

$$TK\epsilon = \frac{1}{f_p} \frac{\Delta f_p}{\Delta T}, \quad (9)$$

где  $f_p$  — резонансная частота диэлектрического резонатора;  $\Delta f_p$  — изменение резонансной частоты диэлектрического резонатора в интервале температур  $\Delta T$ .

Диэлектрические резонаторы используют для стабилизации частоты генераторов, которые, в свою очередь, применяются в радарх, различных системах связи. На частотах ниже 200 МГц часто применяют кварцевые резонаторы, в интервале частот 1000—3000 МГц — коаксиальные, выше 3000 МГц — открытые резонаторы [117].

На основе диэлектрических резонаторов разрабатывают малогабаритные полосно-пропускающие фильтры, частотно-разделительные устройства (рис. 19) [118].

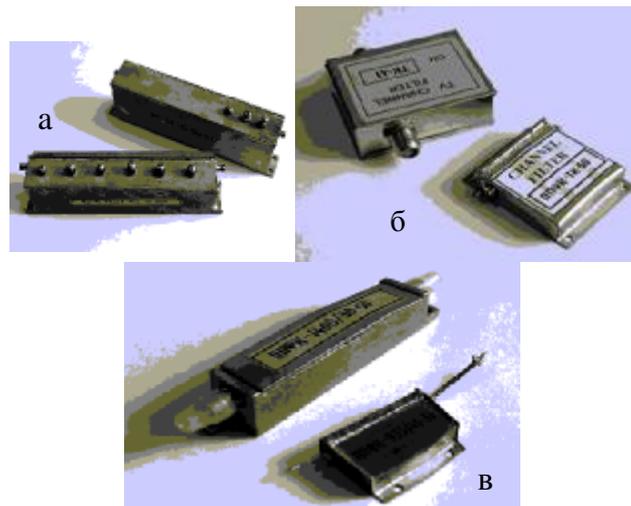


Рис. 19. Полосно-пропускающие фильтры на диэлектрических резонаторах: для высокой мощности сигнала (а), переключения телевизионных каналов (б), СВЧ-генераторов (в).

Диэлектрические резонаторы применяются также при создании антенн нового поколения. Преимуществом таких антенн являются: малые размеры, простота, относительно большая полоса излучения, простая схема связи ко всем обычно применяемым линиям передач; возможность получать различные излучательные характеристики, используя различные моды резонатора [119].

Как упоминалось выше, применение диэлектрических резонаторов, работающих на  $TE_{01S}$  и  $H_{01S}$  модах, ограничено в миллиметровом диапазоне, поскольку размеры резонаторов становятся слишком малы. Поэтому в миллиметровом диапазоне целесообразно применять диэлектрические резонаторы, работающие на модах шепчущих галерей [120—122]. Кроме того, в таких резонаторах относительно легко подавлять паразитные моды. Следует отметить, что величина электрической добротности в резонаторах, использующих моды шепчущих галерей, ограничена только собственными потерями в материале, в отличие от коаксиальных и открытых резонаторов.

**13. Заключение.** Высокодобротные СВЧ с высокой термостабильностью электрофизических свойств могут быть разработаны на однофазных и многофазных системах. Однофазные СВЧ-диэлектрики получают на основе твердых растворов [6, 17, 70], используя гетеровалентные замещения в одной из кристаллических подрешеток и, тем самым, влияя на фоннный спектр [11], а также создавая "мобильной" одну из кристаллографических подрешеток [123]. В то же время высокодобротные термостабильные СВЧ-диэлектрики на основе многофазных систем разрабатывают, используя эффект объемной термокомпенсации [58—60, 98, 100, 103].

В течение последнего десятилетия сверхвысокочастотные диэлектрики с повышенным значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \geq 10$ ) более чем другие факторы способствуют значительной миниатюризации и уменьшению цены современных систем связи. Следует отметить, что остается значительный потенциал для дальнейшей микроминиатюризации и удешевления современных систем связи благодаря применению элементной базы, изготовленной на основе СВЧ-диэлектриков.

В зависимости от частотного диапазона современных систем связи необходимы СВЧ-диэлектрики с различными свойствами. В дециметровом диапазоне волн наряду с высокой термостабильностью электрофизических свойств и электрической добротностью требуются высокие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \geq 100$ ), что обеспечивает эффективное решение вопросов микромини-

атюризации. В настоящее время этим требованиям наиболее удовлетворяют твердые растворы на основе барий-лантаноидных титанатов ( $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$  ( $Ln = La-Gd$ )), имеющие структуру калиево-вольфрамовой бронзы, величину  $\epsilon \approx 80-100$ . Однако природа термостабильности электрофизических свойств в этих твердых растворах окончательно не выяснена, имеются только качественные объяснения, что существенно сдерживает поиск новых перспективных СВЧ-диэлектриков с высокими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \geq 100$ ). Присутствие в диэлектриках спонтанной поляризации одновременно с ростом  $\epsilon$  ведет к значительному увеличению диэлектрических потерь (величина электрической добротности понижается), что существенно ухудшает технические характеристики элементов связи на их основе. Поэтому приобретение фундаментальных знаний, необходимых для получения термостабильных высокодобротных материалов с  $\epsilon \geq 150-200$ , является важнейшей проблемой при разработке современных систем связи дециметрового диапазона.

В сантиметровом и миллиметровом диапазонах волн, где длина электромагнитных волн значительно меньше по сравнению с дециметровым диапазоном, требуются сверхвысокочастотные термостабильные диэлектрики с экстремально высокими значениями добротности. При этом величины диэлектрической проницаемости могут быть относительно невысокими ( $\epsilon = 15-30$ ). На сегодняшний день наиболее высокими значениями добротности обладают танталсодержащие перовскиты. Однако сложность их приготовления и высокая цена требуют поиска новых перспективных соединений и он идет по нескольким направлениям. В частности, проводятся исследования по разработке ниобийсодержащих перовскитов, по созданию многофазных систем, в которых реализуется эффект объемной термокомпенсации. Вероятно, в ближайшие годы именно эти направления будут основными при разработке высокодобротных СВЧ-диэлектриков сантиметрового и миллиметрового диапазонов, хотя поиск новых перспективных соединений всегда будет актуальным. При этом необходимо будет решить целый ряд задач, относящихся к физике и химии твердого тела. В частности, необходимо исследовать природу внешних потерь, связанных с различными структурными дефектами, в том числе с наличием границ зерен, упорядочением кристаллических подрешеток и доменной наноструктуры. Особый научный и практический интерес будут представлять исследования, направленные на разработку термостабильных диэлектриков, которые бу-

дуг применяются в качестве диэлектрических резонаторов миллиметрового диапазона с использованием мод шепчущих галерей. Это требует существенного повышения однородности (химической и структурной) диэлектриков.

Важной проблемой является создание перестраиваемых резонансных элементов. Вероятно, с этой целью необходимо будет разрабатывать многослойные (объемные и пленочные) материалы, которые будут включать одновременно термостабильную диэлектрическую фазу и нелинейную магнитную или электрическую фазу.

Таким образом, синтез, исследование структуры и свойств новых высокочастотных СВЧ-диэлектриков является важным научно-техническим направлением в химии твердого тела.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано основні вимоги, яким повинні відповідати параметри термостабільних надвисокочастотних (НВЧ) діелектриків. Розглянуто складні оксидні системи, що мають різну кристалічну будову, на основі яких було розроблено НВЧ-діелектрики. Проведено аналіз можливих областей використання НВЧ-діелектриків та визначено перспективні шляхи подальших досліджень.

SUMMARY. The main requirements to the parameters of temperature stable microwave (MW) dielectrics have been analyzed. Complex oxide systems with various crystal structures, which were used for the development of MW dielectrics have been discussed. The analysis of potential application fields of MW dielectrics has been carried out, and the promising directions of the further research have been determined.

1. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. -Киев: Виш. шк., 1980.
2. Поплавко Ю.М., Белоус А.Г. // Диэлектрики и полупроводники. -1984. -25. -С. 3—15.
3. Chool-Woo Ahn, Hyun-Jung Jang, Sahn Nahm et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2003. -23. -P. 2473, 2474.
4. J-Nan Lin, Chih-Ta Chia, Hsiang-Lin Liu et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -41. -P. 6952—6956.
5. Chcol-Woo Ahn, Sahn Nahm, Seok-Jin Yoou et al. // Ibid. -2003. -42. -P. 6964—6968.
6. Лымарь Т.Ф., Майдюкова Т.М., Мудролюбова Л.П., Прохвятилов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1969. -5. -P. 1773—1775.
7. Gassanov L.G., Rotenberg V.A., Narytnyak T.N., Mudrolyubova L.P // Elektronnaia Tekhnika. Ser. Electronica SVCh. -1981. -6. -P. 21—25.
8. Бовтун В.П., Цыкалов В.Г., Зонин З.Н. // Диэлектрики и полупроводники. -1981. -19. -С. 28—32.
9. Белоус А.Г., Бутко В.И., Новицкая Г.Н. и др. // Физика тв. тела. -1985. -27, № 7. -С. 2013—2016.
10. Белоус А.Г., Бутко В.И., Полянецкая С.В. // Укр.

хим. журн. -1984. -50, № 11. -С. 1139—1142.

11. Белоус А.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1998. -34, № 6. -С. 331—346.
12. Бутко В.И., Белоус А.Г., Евтушенко Н.П. // Физика тв. тела -1986. -28. № 4. -С. 1181—1183.
13. Князев А.С., Поплавко Е.М., Захаров В.П., Алексеев В.В. // Там же. -1973. -15, № 10. -P. 3006—3010.
14. Kolar D., Stadler Z., Gaberscek S., Suvorov D. // Ber. Dt. Keram. Ges. -1978. -55, № 7. -P. 346—348.
15. Ohsato H., Nishigaki S., Okuda T. // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -31. -P. 3136—3140.
16. Negas T., Davies P.K. // Ceram. Trans. -1995. -№ 53. -P. 179—196.
17. Матвеева П.Г., Варфоломеев М.Б., Илюшенко Л.С. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 1. -P. 31—34.
18. Rawn C.J., Birnie D.P., Bruck M.A. et al. // J. Mater. Res. -1998. -13. -P. 187.
19. Ubic R., Reaney I.M., Lee William E. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -82, № 5. -P. 1336—1338.
20. Belous A., Ovchar O., Valant M., Suvorov D. // J. Mater. Res. -2001. -16, № 8. -P. 2350—2356.
21. Ohsato H., Imaeda M., Takagi Y. et al. // ISAF XI: Proceed. -1998. -№ 129.
22. Valant M., Suvorov D., Rawn C.J. // Jpn. J. Appl. Phys. -1995. -38, № 5A. -P. 2820—2826.
23. Бутко В.И., Белоус А.Г., Ненашева Е.А. и др. // Физика тв. тела. -1984. -26, № 10. -С. 2951—2955.
24. Belous A., Ovchar O., Valant M., Suvorov D. // Appl. Phys. Lett. -2000. -11, № 77. -P. 1707—1709.
25. Belous A., Ovchar O., Valant M., Suvorov D. // J. Appl. Phys. -2002. -92, № 7. -P. 3917—3922.
26. Tang C.C., Roberts M.A., Azough F. et al. // J. Mater. Res. -2002. -17. -P. 675—682.
27. Декларац. пат. № 58005 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
28. Декларац. пат. № 58007 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
29. Декларац. пат. № 58009 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
30. Декларац. пат. № 58008 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
31. Takahashi H., Baba Y., Ezaki K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -30. -P. 2339—2342.
32. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1987. -23, № 8. -С. 1330—1332.
33. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Там же. -1987. -23, № 3. -С. 470—472.
34. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 2. -С. 283—286.
35. Белоус А.Г., Бутко В.И., Новицкая Г.Н. и др. // Укр. физ. журн. -1986. -31, № 4. -С. 576—581.
36. Белоус А.Г., Гаврилова Л.Г., Полянецкая С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 7. -С. 460, 461.
37. Belous A., Ovchar O. // J. Eur. Ceram. Soc. -2003. -14, № 23. -P. 2525—2528.
38. Plourde I.K. // In IEEE, GMTT. Int. Microwave symp., Colorado. -1973. -P. 202—204.
39. Белоус А.Г., Поплавко Ю.М. // Физика тв. тела.

- 1976. -**18**. -С. 2248—2451.
40. Белоус А.Г., Политова Е.Д., Венеццев Ю.Н. и др. // Электронная техника. Сер.Электроника, СВЧ. -1981. -**331**, № 7. -С. 45, 46.
  41. Valant M., Suvorov D., Hoffman C., Sommariva H. // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 2647—2654.
  42. Трунов В.К., Евдокимов А.А., Фролов А.М., Аверина И.М. // Кристаллография. -1981. -**26**. -С. 189—191.
  43. Sakowski-Cowley A.C., Luraszewich K., Megaw H.D. // Acta Crystallogr. Sect. B. -1969. -**25**. -P. 851—856.
  44. Мишук Д.О., Вьюнов О.И., Овчар О.В., Белоус А.Г. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1508—1514.
  45. Belous A.G. // J. Eur. Ceram. Soc. -2006. -**26**. -P. 1821—1826.
  46. Декларац. пат. № 54166 А, Н 01Р 7/10. -Опубл. 17.02.2003.
  47. Декларац. пат. № 54167 А, Н 01Р 7/10. -Опубл. 17.02.2003.
  48. dos Santos C.A., Zawislak L.I., Antonietti V. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1999. -**11**. -P. 7021—7033.
  49. Lee H.J., Hong K.S., Kim S.J., Kim I.T. // Mater. Res. Bull. -1997. -**32**, № 7. -P. 847—855.
  50. Zhang Y.C., Yue Z.X., Gui Z., Li L.T. // Mater. Lett. -2003. -**57**. -P. 4531—4534.
  51. Pullar Robert C., Breeze Jonathan D., Alford Neil McN. // Ceramics, J. Amer. Ceram. Soc. -2005. -**88**, № 9. -P. 2466—2471.
  52. Joy P.A., Sreedhar K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1997. -**80**. -P. 770—772.
  53. Ananta S. // CMU J. -2003. -**2**, № 2. -P. 79—88.
  54. Ananta A., Brydson R. N., Thomas W. // J. Eur. Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 355—362.
  55. Norin P., Arbin C.G., Nalander B. // Acta Chim. Scand. -1972. -**26**. -P. 3389, 3390.
  56. Paçola S., Carbonio R.E., Alonso J.A., Fernandez-Diaz M.T. // J. Solid State Chem. -1997. -**134**. -P. 76—84.
  57. You Y.C., Park H.L., Song Y.G. et al. // J. Mater. Sci. Lett. -1994. -**13**. -P. 1487—1489.
  58. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. и др. // Неорган. материалы. -2007. -**43**, № 3. -С. 326—330.
  59. Белоус А.Г., Овчар О.В., Мишук Д.О. и др. // Там же. -2007. -**43**, № 4. -С. 477—483.
  60. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. и др. // Там же. -2006. -**42**, № 12. -С. 1—6.
  61. Golasso F., Pule J. // Inorg Chem. -1963. -**2**, № 3. -P. 482—484.
  62. Golasso F., Katz L. // J. Amer. Ceram. Soc. -1959. -**81**. -P. 820.
  63. Golasso F., Pule J. // J. Phys. Chem -1962. -**67**. -P. 1561, 1562.
  64. Roy R. // J. Amer. Ceram. Soc. -1954. -**37**. -P. 581.
  65. Syunichiro Kawashima, Masamitsu Nichida, Ichiro Ueda, Hiromu Oici // Ibid. -1983. -**66**. -P. 421—423.
  66. Shoichiro Nomura, Kumiko Kaneta // Jpn. J. Appl. Phys. -1984. -**23**, № 4. -P. 507, 508.
  67. Chen X.M., Suzuki Y., Sato N. // J. Materials Science. Materials in Electronics. -1994. -**5**. -P. 244—247.
  68. Kazuyuki Kakegawa, Tsuyoshi Wakabayashi, Yoshinori Sasaki // J. Amer. Ceram. Soc. -1986. -**69**, № 4. -P. 82—89.
  69. Chen X.M., Wu Y.J. // Materials Lett. -1995. -**26**. -P. 237—239.
  70. Nomura S., Toyota K., Kaneta K. // Jpn. J. Appl. Phys. -1982. -**21**. -P. 624—626.
  71. Matsumoto K., Hiuga T. // Ceramics. -1987. -**22**. -P. 878.
  72. Tochi R. // J. Ceram. Soc. Jpn. -1982. -**100**. -P. 1462.
  73. Новицкая Г.Н., Янчевский О.З., Полянецкая С.В., Белоус А.Г. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 8. -С. 801, 802.
  74. А.с.1837599 СССР. МКИ С 04 В 35, Н 01 В 3/12. -Опубл. 13.10.92.
  75. Renoult O., Bollot J.-P., Chaput F. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -**75**. -P. 3337.
  76. Kolodiaznyi T., Petric A., Johari G., Belous A. // J. Eur. Ceram. Soc. -2002. -**22**. -P. 2013—2021.
  77. Youn H.J., Hong K.S., Kim H. // J. Mater. Res. -1997. -**12**, № 3. -P. 589—592.
  78. Akbas M. A., Davies P. K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**, № 4. -P. 1061—1064.
  79. Chen J., Chan H.M., Harmer M.P. // Ibid. -1989. -**72**. -P. 593—598.
  80. Hilton A.D., Barber D.J., Randall A., Shrouf T.R. // J. Mater. Sci. -1990. -**25**. -P. 3461—3466.
  81. Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**, № 3. -P. 670—676.
  82. Chai L., Akbas M.A., Davies P.K., Parise J.B. // Mater. Res. Bull. -1997. -**32**, № 9. -P. 1261—1269.
  83. Chai L., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1997. -**80**, № 12. -P. 3193—3198.
  84. Djuniadi A., Sagala N. // J. Phys. Soc. Jpn. -1992. -**61**, № 5. -P. 1791—1797.
  85. Mehmet A., Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**, № 3. -P. 670—676.
  86. Mitsuhiro Takata, Keisuke Kageyama // Ibid. -1989. -**72**, № 10. -P. 1955—1959.
  87. Matsumoto K., Hiuga T., Takada K., Ichimura H. // Proceed. 8th IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics (June 1986). -Institute of Electrical and Electronic Engineers, New York, 1986. -P. 118.
  88. Tamura H., Konoike T., Sakabe Y., Wakino K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1989. -**67**, № 4. -P. 59—61.
  89. Ki H. Yon Yoon, Dong Kim, Eune Soo Kim // Ferroelectric. -1994. -**154**. -P. 337—342.
  90. Hiroyuki Matsumoto, Hiroshi Tamura, Kikuo Wakino // Jpn. J. Appl. Phys. -1991. -**30**, № 9B. -P. 2347—2349.
  91. Syunichiro Kawashima, Masamitsu Nichida, Ichiro Ueda, Hiromu Oici // National Technical Report. -1982. -**28**, № 6. -P. 116—122.
  92. Hughes H., Iddles D., Reaney I.M. // Appl. Phys. Lett. -2001. -**79**, № 18. -P. 2952—2954.
  93. Cheng-Ling Huang, Ruei-jsung Lin // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**. -P. 712—716.
  94. Azough F., Leach C., Freerer R. // J. Eur. Ceram. Soc. -2006. -**26**. -P. 2877—2884.
  95. Liu H.X., Tian Z.Q., Wang H. et al. // J. Mater. Sci. -2004. -**39**. -P. 4319, 4320.
  96. Seo-Yong Cho, Hyuk-Joon Youn, Kug-Sun Hong // J. Mater. Res. -1997. -**12**, № 6. -P. 1558—1562.
  97. Kolodiaznyi T., Petric A., Belous A. et al. // J. Mater. Res. -2002. -**17**, № 12. -P. 3182—3189.

98. Scott R.I., Thomas M., Hampson C. // J. Eur. Ceram. Soc. -2003. -**23**. -P. 2467—2471.
99. Davies P.K., Borisevich A., Thirunai M. // Ibid. -2003. -**23**. -P. 2461—2466.
100. Belous A., Ovchar O., Macek-Krzman M., Valant M. // J. Eur. Ceram. Soc. -2006. -**26**. -P. 3733—3739.
101. C.-L. Huang, Chung-Long Pan // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**. -P. 707—711.
102. Belous A., Ovchar O., Durilin D. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2006. -**89**, № 11. -P. 3441—3445.
103. Овчар О.В., Вьюнов О.И., Дурилин Д.А. и др. // Неорг. матер. материалы. -2004. -**40**, № 10. -С. 1270—1275.
104. Belous A.G., Ovchar O., Durilin D. et al. // Abstr. book "Microwave Materials and Their Applications" (12-15 June 2006). -Oulu (Finland), 2006. -P. 97.
105. Wersing W. Electronic Ceramics / Ed. by Steele BCH. -London and New York: Elsevier Appl. Science, 1991. -P. 67—119.
106. Heywang W. // Z. Naturforsch. -1951. -**6a**. -P. 219, 220.
107. Wersing W. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -1996. -**1**. -P. 715—731.
108. Colla E.L., Reaney I.M., Setter N. // J. Appl. Phys. -1993. -**74**. -P. 3414—3425.
109. Sugiyama M., Nagai T. // Ibid. -1993. -**32**. -P. 4360—4363.
110. Gurevich V.L., Tagantsev A.K. // Sov. Phys. JETP. -1986. -**64**. -P. 142—151.
111. Kudesiak K., Mc Itale A.E., Condrate R.A., Sr. Snyder R.L. // J. Mater. Sci. -1993. -**28**. -P. 5569—5575.
112. Fukuda K., Kitoh R. // J. Amer. Ceram. Soc. -1994. -**77**. -P. 149—154.
113. Zurmuhlen R., Colla E., Dube D.C. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -**76**. -P. 5873—5884.
114. Zurmuhlen R., Petzelt J., Kamba S. et al. // Ibid. -1995. -**77**. -P. 5341—5350.
115. Gurevich V.L., Tagantsev A.K. // Adv. Phys. -1991. -**40**. -P. 719—767.
116. Christoffersen R., Davies P.K., Wie X. // J. Amer. Ceram. Soc. -1994. -**77**. -P. 1441—1450.
117. Мальцев В.А., Макинков В.Ю., Новосеец В.И. // Радиотехника. -1999. -№ 47. -С. 44—54.
118. Tsykalov V.G., Belous A.G., Ovchar O.V., Stupin Y.D. // 27th Europ. Microwave Conf. Proceed. -1997. -1. -P. 544—600.
119. Khana P. // Microwave J. -2006. -P. 22—44.
120. Han Q., Kogami Y., Tomabechi Y. // IEICE Trans Electron. -1994. -**E-77**. -P. 1747—1751.
121. Ivanov E.N., Kalinichev V.I., Blair D.G. // Proc. IEEE 48th Annual Symp. on Frequency Control, Boston, USA -1994. -P. 500—505.
122. Han Q., Kogami Y., Tomabechi Y., Matsumura K. // Proc. 1995 IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Orlando, USA. -1995. -**3**. -P. 1363—1366.
123. Білоус А.Г., Овчар О.В. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 10. -С. 73—77.

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

Поступила 22.06.2007