05

Диэлектрические свойства легированных титанатов переходных металлов на волнах миллиметрового диапазона

© А.Б. Ринкевич,[1] Д.В. Перов,[1] Е.А. Кузнецов,[1] Я.А. Пахомов,[1] Ю.И. Рябков[2]

[1] Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: rin@imp.uran.ru
[2] Институт химии УрО РАН,
167982 Сыктывкар, Россия
e-mail: ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

(Поступило в Редакцию 2 июля 2015 г. В окончательной редакции 8 декабря 2015 г.)

Исследованы диэлектрические свойства керамических титанатов никеля, кобальта, марганца и их изоморфно замещенных твердых растворов. В качестве легирующих элементов выбраны железо и магний. Разработаны методики твердофазного синтеза титанатов, позволяющие варьировать дисперсность продуктов, исследованы их структура и фазовый состав. Выполнены микроволновые исследования диэлектрической проницаемости выполнены в частотном интервале от 12 до 38 GHz. Определены значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости полученных титанатов.

Введение

Изучение высокочастотных диэлектрических свойств титанатов переходных металлов представляется актуальной задачей для создания микроволновых приборов электроники и развития устройств обработки информации в направлении увеличения рабочих частот. Кроме этого, титанаты могут быть исходным компонентом для создания композитных мультиферроиков. К настоящему времени получена большая совокупность данных о физических свойствах титанатов типа $MeTiO_3$, где Me обозначает переходный или щелочно-земельный металл [1,2]. Варьирование химического состава титанатов, как и других сложных оксидов, без изменения их кристаллической структуры — эффективный способ регулировки и оптимизации параметров материалов на их основе. Микроволновые диэлектрические свойства керамических титанатов $MeTiO_3$, а также соединений $MeTa_2O_6$ и $MeWO_4$ рассмотрены в [3,4]. Титанаты $MeTiO_3$ ($Me = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) имеют структуру тригонального ильменита и содержат атомы металлов в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Для соединений с большими атомами в Me-позициях (Sr,Ca) реализуется решетка перовскита. Распределение атомов кислорода или металлов в катионных подрешетках оказывает влияние на добротность образцов и коэффициент линейного расширения, который уменьшается с возрастанием искажений кислородных октаэдров. Микроволновые и терагерцовые диэлектрические свойства пленок $SrTiO_3$ на подложке $MgAl_2O_4$ (100) исследованы в [5]. Обнаружено, что при температуре 170 K происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, причем ниже перехода в структуре материала присутствуют поляризованные области нано-размерного масштаба. На гигагерцовых частотах мнимая часть диэлектрической проницаемости при температурах ниже 170 K существенно возрастает. Диэлектрические свойства керамических материалов $Li_{0.649}Fe_{1.598}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.051}O_4$ изучены в диапазоне частот 0.5−2.5 GHz. Проведены исследования термоэдс образцов ферритовой керамики. Показано, что исследуемый материал имеет электронный тип проводимости [6].

Технология получения материалов состава $(Mg_{1-x}Co_x)TiO_3$ была разработана в [7], и были изучены их свойства и структура. Установлено, что этот тип материалов имеет высокую микроволновую добротность и достаточно высокую диэлектрическую проницаемость. Высокая микроволновая добротность на частотах в единицы гигагерц была получена для керамических титанатов $MeTiO_3$, где $Me = Co, Mn, Ni$ [8].

Частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения электромагнитных волн измерены на частотах 12−38 GHz для керамических материалов со структурами доломита и ильменита [9]. Показано, что образцы доломитов и корундов имеют малый коэффициент отражения и малую долю поглощенной мощности в некоторых частотных интервалах. Микроволновые диэлектрические свойства нанокомпозитных и керамических образцов титанатов переходных металлов исследованы в [10]. Из значений коэффициентов прохождения и отражения была определена комплексная диэлектрическая проницаемость. Нанокомпозитные и керамические титанаты составов $PbTiO_3$, $FeTiO_3$, $BaTiO_3$, $(Mg,Ni,Fe)TiO_3$ и нескольких титанатов редкоземельных металлов были синтезированы и исследованы в [11] в широком интервале частот от микроволн до терагерц. Для нанокомпозитных металло-диэлектрических образцов на основе опаловых матриц установлено, что их частотные зависимости диэлектрической проницаемости описываются релаксационной моделью Cole-Cole выше перколяционного перехода и проводимостью Друде ниже перехода [12]. Изучено поглощение электромагнитных

Таблица 1. Химический и фазовый составы образцов

Номер образца	Задаваемый номинальный химический состав	Сведения по составу исходных компонентов	Температура, продолжительность, атмосфера обжига	Фазовый состав продукта
1	$CoTiO_3$	Co_3O_4, TiO_2 (анатаз)	1050°C, 4 h, воздух	100% ильменит
2	$CoTiO_3$	Co_3O_4, TiO_2 (анатаз)	1200°C, 2 h, вакуум	100% ильменит
3	$CoTiO_3$	Co_3O_4, TiO_2 (анатаз)	1050°C, 7 h, воздух	100% ильменит
4	$Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$	Co_3O_4, α-Fe_2O_3 (нановолокна), TiO_2 (анатаз)	1050°C, 4 h, воздух	100% ильменит
5	$Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$	Co_3O_4, γ-Fe_2O_3, TiO_2 (анатаз)	1050°C, 7 h, воздух	100% ильменит
6	$Co_{0.90}Fe_{0.10}TiO_3$	Co_3O_4, γ-Fe_2O_3, TiO_2 (анатаз)	1050°C, 7 h, воздух	91% ильменит, 9% TiO_2 (рутил)
7	$Co_{0.90}Fe_{0.10}TiO_3$	Co_3O_4, α-Fe_2O_3 (нановолокна), TiO_2 (анатаз)	1050°C, 7 h, воздух	100% ильменит
8	$Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$	Co_3O_4, TiO_2 (анатаз)	1200°C, 2 h, воздух	82% ильменит $Ti(Co,Fe)O_3$, 18% Fe_2O_3 (гематит)
9	$Co_{0.80}Fe_{0.20}TiO_3$	$Fe(OH)_3$; Co_3O_4, TiO_2 (анатаз)	950°C, 2 h, воздух + 1200°C, 2 h, вакуум	100% ильменит
10	$Mg_{0.10}Co_{0.80}Fe_{0.10}TiO_3$	$Fe(OH)_3$ и $Mg(OH)_2$; Co_3O_4, TiO_2 (анатаз)	950°C, 2 h, воздух + 1200°C, 2 h, вакуум	100% ильменит
11	$MnTiO_3$	MnO_2, TiO_2 (анатаз)	1050°C, 7 h, воздух	100% ильменит
12	$MnTiO_3$	MnO_2, TiO_2 (анатаз)	1150°C, 5 h, воздух	100% ильменит
13	$Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$	MnO_2, α-Fe_2O_3 (нановолокна), TiO_2 (анатаз)	1050°C, 7 h, воздух	92% ильменит, 8% TiO_2 (рутил)
14	$Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$	MnO_2, γ-Fe_2O_3, TiO_2 (анатаз)	1150°C, 5 h, воздух	88% ильменит, 12% TiO_2 (рутил)
15	$Mn_{0.90}Fe_{0.10}TiO_3$	MnO_2, γ-Fe_2O_3, TiO_2 (анатаз)	1150°C, 5 h, воздух	88% ильменит, 12% TiO_2 (рутил)
16	$Ni_{0.90}Fe_{0.10}TiO_3$	$Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, TiO_2 (анатаз)	950°C, 4 h, воздух + 1100°C, 2 h, воздух + 1200°C, 2 h, вакуум	88% ильменит, 12% TiO_2 (рутил)
17	$Ni_{0.90}Fe_{0.10}TiO_3$	$Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, TiO_2 (анатаз)	1200°C, 2 h, вакуум	89% ильменит, 11% TiO_2 (рутил)
18	$Mg_{0.10}Ni_{0.80}Fe_{0.10}TiO_3$	$Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$; TiO_2 (анатаз)	1050°C, 2 h, воздух + 1100°C, 2 h, воздух	92% ильменит, 8% TiO_2 (рутил)

волн в керамических образцах в интервале частот от 17 до 38 GHz и показано, что некоторые из них представляют интерес как поглощающие и экранирующие материалы.

В настоящей работе поставлена задача изучения высокочастотных диэлектрических свойств титанатов переходных металлов со структурой ильменита. Выбор этого класса объектов обусловлен, в частности, возможностью их использования как диэлектрических элементов СВЧ-приборов, окон в волноводных трактах, материалов для композитных мультиферроиков.

Ильменит кристаллизуется в тригональной сингонии (ромбоэдрический вид симметрии), пространственная группа $R3c$ (ICSD № 161). Кристаллическая структура аналогична корундовой с той лишь разницей, что позиции алюминия через слой поочередно (и упорядоченно) занимают атомы двухвалентного железа и четырехвалентного титана. Для соединений с ильменитоподобной структурой также сохраняется октаэдрическое кислородное окружение катионов $[TiO_6]$ и $[MeO_6]$ (Me — 3d-металл). Толерантность данной структуры к замещению атомов железа (II) на атомы с близкими радиусами — Mg^{2+}, 3d-элементов Me(II) — создает широкие возможности для формирования подрешеток с заданным магнитным упорядочением для реализации набора электрофизических свойств. Основу исследованных нами титанатов составляют керамики $MnTiO_3$, $CoTiO_3$, $NiTiO_3$. В качестве легирующих элементов выбраны Fe и Mg. Измерения коэффициентов прохождения и отражения электромагнитных волн выполнены на частотах от 12 до 38 GHz, и из полученных коэффициентов определена комплексная диэлектрическая проницаемость. Данные микроволновых измерений сопоставляются с химическим составом образцов, их микроструктурой и условиями синтеза.

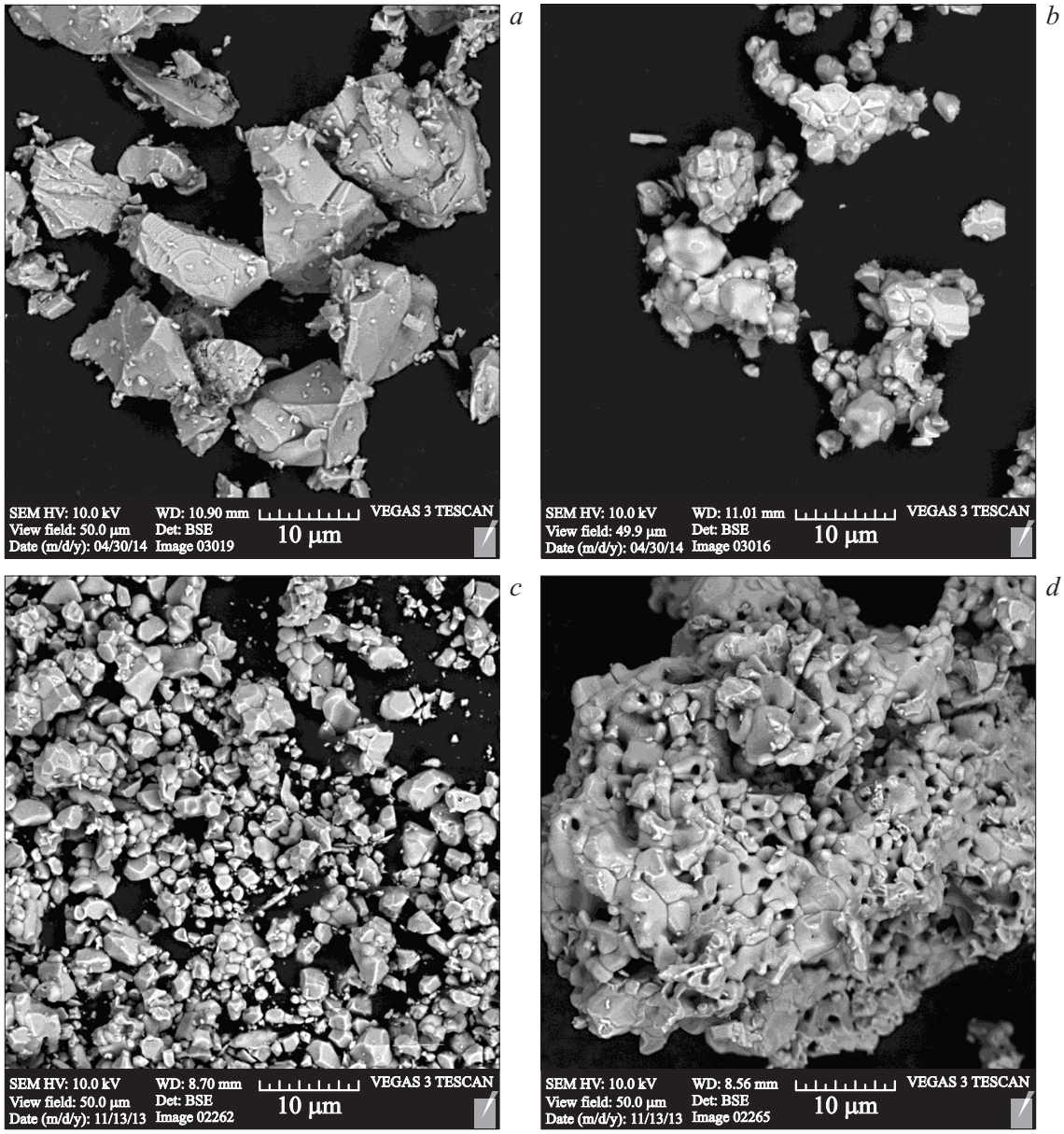

Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученные на микроскопе Vega3 Tescan: *a* — образец № 12 состава $MnTiO_3$ (1150°C, 5 h, воздух), *b* — образец № 5 состава $Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$ (1050°C, 7 h, воздух), *c* — образец № 4 $Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$ (1050°C, 4 h, воздух), *d* — образец № 13 $Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$ (1050°C, 7 h, воздух).

1. Синтез и структура образцов

Для создания материалов с регулируемыми электрофизическими характеристиками были разработаны методики синтеза твердых растворов титанатов никеля, кобальта, марганца, с титанатами железа и/или магния.

Порошки титанатов были получены методом твердофазного синтеза с использованием стадий соосаждения, гидротермальной обработки прекурсоров, золь-гель технологии, сжигания гелей (метод Печини). Для получения высокодисперсных сложнооксидных керамических продуктов многие авторы используют метод Печини, который обеспечивает высокую однородность распределения исходных компонентов и сравнительно мягкие температурно-временные режимы синтеза [13]. В наших исследованиях этот метод впервые применен для синтеза твердых растворов титанатов с ильменитоподобной структурой.

Для синтеза титанатов никеля и кобальта и их изоморфно замещенных твердых растворов с железом $Ni_{1-x}Fe_xTiO_3$ и $Co_{1-x}Fe_xTiO_3$ ($x = 0-0.2$) с использованием в качестве первой стадии синтеза сжигание гелей нами использованы нитраты $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, оксиды Fe_2O_3 и TiO_2 (анатаз) и лимонная кислота $C_6H_8O_7$ в качестве топливной добавки. Образовавшуюся после сжигания смесь оксидов (Co_3O_4,

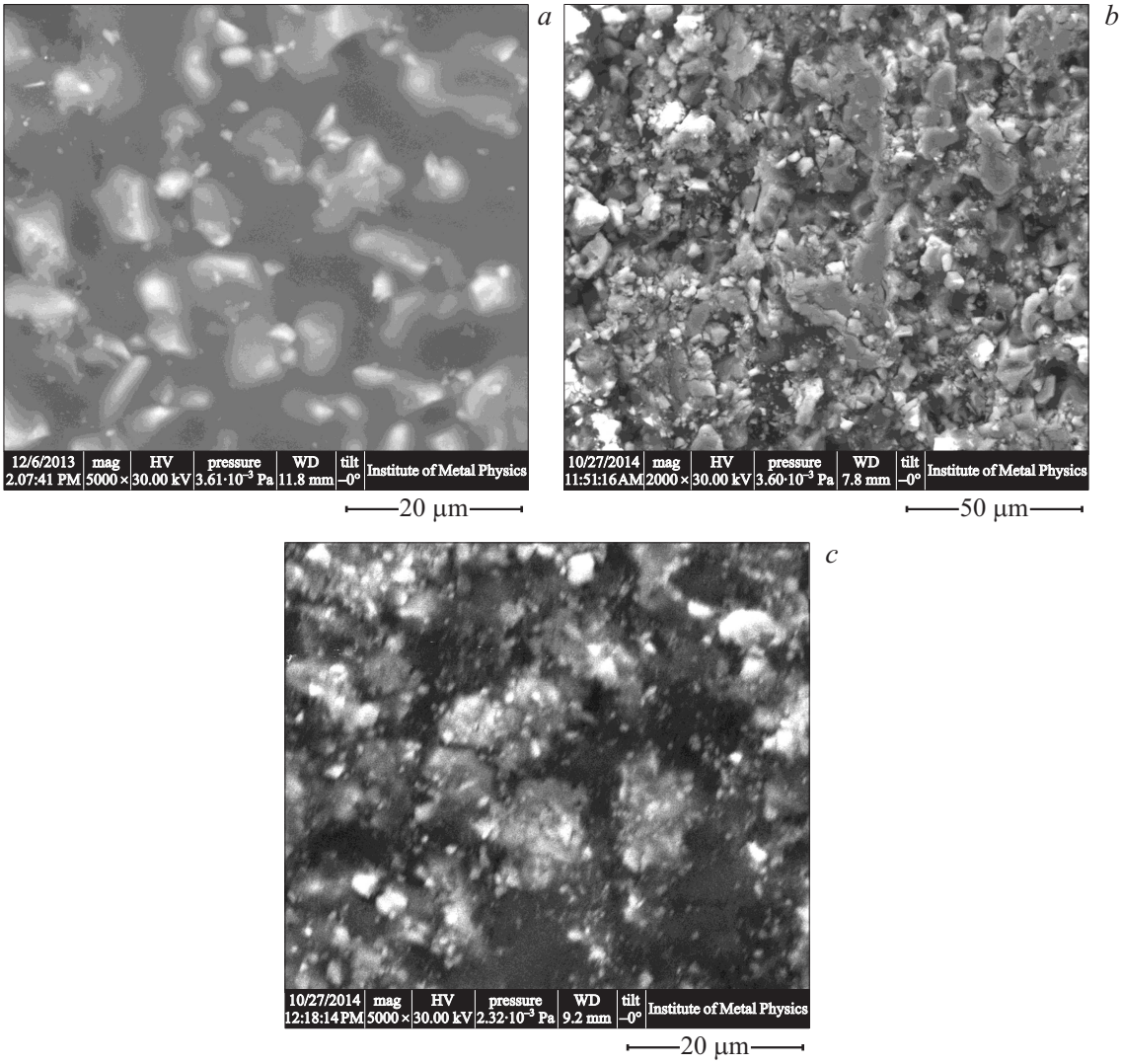

Рис. 2. Микрофотографии образцов, полученные на микроскопе Quanta-200: *a* — образец № 8 состава $Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$ (1200°C, 2 h, воздух), *b* — образец № 2 состава $CoTiO_3$ (1200°C, 2 h, вакуум), *c* — образец № 9 состава $Co_{0.8}Fe_{0.2}TiO_3$ (180°C, 30 min, воздух; 950°C, 2 h, воздух + 1200°C, 2 h, вакуум).

NiO, Fe_2O_3, TiO_2) перетирали и прессовали в виде таблеток. Синтез титанатов проводили в печи, варьируя температуру обжига от 800 до 1050° C, время от 2 до 8 h, на воздухе или в аргоне.

Кристаллические фазы образцов были идентифицированы на основе известных для них значений межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$ рентгеновского спектра. Реализация электрических, магнитных, каталитических, сенсорных и других характеристик существенно зависит от размера и формы частиц. В результате твердофазного взаимодействия оксидов металлов монофазные титанаты формируются при температуре 900–1200°C и средние размеры получаемых частиц варьируются от 20 до 50 μm. Использование метода Печини позволило снизить температуру получения титанатов до 900°C, причем средний размер получаемых частиц варьируются от 100 до 150 nm. Гидротермальная подготовка реагентов позволяет сформировать монофазные титанаты при 600°C с размером частиц менее 100 nm.

В табл. 1 приведены сведения об исходных реагентах, использованных для приготовления образцов, исследованных в этой работе. Приведены также данные о режимах синтеза и фазовом составе полученных образцов.

По результатам синтеза титанатов можно сделать следующие выводы.

1. Использование технологических стадий: золь-гель, гидротермальной обработки, сжигания гелей позволяет получить нанопрекурсоры и субмикроразмерные частицы в поликристаллических продуктах (в ряде случаев с частицами до 100 nm).

2. Многочасовой обжиг при температурах выше 1100°C приводит к получению микроструктуры с частицами размером 20–50 μm.

3. Использование стадии обжига в вакууме позволяет регулировать валентное состояние железа (+2

или +3) и соответственно магнитные свойства изучаемых образцов.

Для исследования микроструктуры образцов использована сканирующая электронная микроскопия (с использованием микроскопов Vega3 Tescan и Quanta-200). Электронно-микроскопические изображения некоторых продуктов приведены на рис. 1 и 2.

2. Методика микроволновых измерений и определение диэлектрической проницаемости

Микроволновые исследования выполнены в частотном интервале от 12 до 38 GHz при комнатной температуре по методике, описанной в [9,14]. Схема эксперимента показана на рис. 3. Образец помещается в поперечное сечение стандартного прямоугольного волновода, работающего на моде H_{10}. Размеры волновода определяются диапазоном рабочих частот: 16×8 mm на интервал 12–17 GHz, 11.5×5 мм на интервал 17–26 GHz, 7.2×3.4 mm на интервал 27–38 GHz. Волновой вектор электромагнитной волны **k** направлен перпендикулярно плоскости образца. Вектор микроволнового электрического поля лежит в плоскости образца. Микроволновое магнитное поле расположено в горизонтальной плоскости, параллельно большей стороне волновода. Измерения выполнялись с помощью измерителей коэффициента стоячей волны и отражения. Измерялись модули коэффициента прохождения D и коэффициента отражения R и их частотные зависимости. Измерения коэффициентов использованы для определения комплексной диэлектрической проницаемости $\dot{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon''$.

Рассмотрим прохождение и отражение волн от диэлектрического образца, помещенного в прямоугольный волновод. Толщина образца, т.е. его размер вдоль оси волновода, равен d. Поперечные размеры волновода a и b, причем a — это большая стенка волновода. Образец полностью занимает поперечное сечение волновода

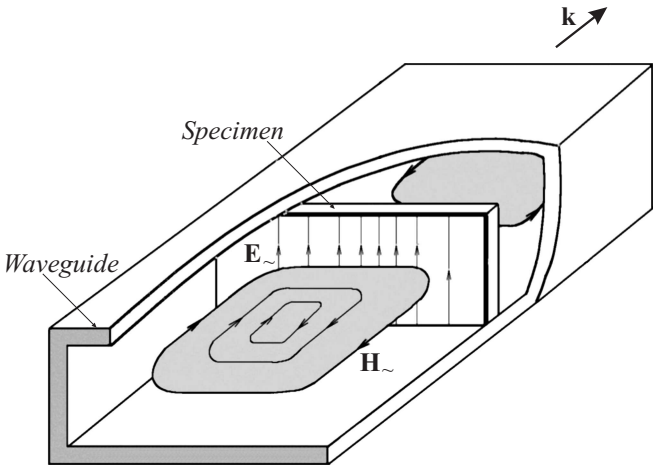

Рис. 3. Схема расположения образца при выполнении микроволновых измерений.

(область *2*), как показано на рис. 3. Область, заполненная образцом, имеет волновое сопротивление Z_2, а незаполненные участки волновода — Z_1. Введем для области *2* комплексную постоянную распространения $\Gamma_2 = \Gamma_2' - i\Gamma_2''$, а для незаполненных областей — вещественную постоянную Γ_1. Волновое число k определяется по формуле

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\dot{\varepsilon}\dot{\mu}}, \tag{1}$$

где $\dot{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon''$ и $\dot{\mu} = \mu' - i\mu''$, c — скорость распространения электромагнитных волн в вакууме. Компоненты волнового числа Γ задаются следующими соотношениями:

$$\Gamma' = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\sqrt{\mathscr{R}^4 + \mathscr{J}^4} + \mathscr{R}^2\right)},$$

$$\Gamma'' = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\sqrt{\mathscr{R}^4 + \mathscr{J}^4} - \mathscr{R}^2\right)}, \tag{2}$$

где

$$\mathscr{R} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2(\varepsilon'\mu' - \varepsilon''\mu'') - \chi_{10}^2},$$

$$\mathscr{J} = \frac{\omega}{c}\sqrt{(\varepsilon''\mu' + \varepsilon'\mu'')}. \tag{3}$$

В формуле (3) χ_{10} — поперечное волновое число волновода для распространяющейся моды H_{10}, $\chi_{10} = \frac{\pi}{a}$. Мы полагаем, что область *2* волновода заполнена немагнитным несовершенным диэлектриком, $\varepsilon' = \varepsilon$, $\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$, $\mu' \approx 1$, $\mu'' \approx 0$. Формулы (3) можно переписать в следующем виде:

$$\mathscr{R}_2 = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\varepsilon - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}, \ \mathscr{J}_2 = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon''}. \tag{4}$$

Из выражений (2)–(4) получим, что

$$\Gamma_2 = \Gamma_2' - i\Gamma_2'' = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\sqrt{\mathscr{R}_2^4 + \mathscr{R}_2^4} + \mathscr{R}_2^2\right)} - i\sqrt{\frac{1}{2}\left(\sqrt{\mathscr{R}_2^4 + \mathscr{R}_2^4} - \mathscr{R}_2^2\right)}. \tag{5}$$

Волновое сопротивление области *2*, заполненной диэлектриком, равно

$$Z_2 = \frac{\omega\mu_0}{\Gamma_2} = \frac{\omega\mu_0}{\Gamma_2' - i\Gamma_2''}. \tag{6}$$

Для незаполненных участков волновода, где $\varepsilon' = 1$, $\varepsilon'' = 0$, $\mu' = 1$, $\mu'' = 0$, можно записать соотношения

$$\Gamma_1 = \frac{\omega}{c}\sqrt{1 - \left(\frac{\pi c}{\omega a}\right)^2}, \ Z_1 = \frac{\omega\mu_0}{\Gamma_1} = \frac{120\pi}{\sqrt{1 - (\frac{\pi c}{\omega a})^2}}. \tag{7}$$

Комплексные коэффициенты прохождения D и отражения R для волновода с помещенным внутрь образцом выражаются следующими формулами из [15]:

$$D = \frac{1}{\cos\Gamma_2 d + \frac{1}{2}i(\xi + \frac{1}{\xi})\sin\Gamma_2 d} \tag{8}$$

и

$$R = \frac{\frac{1}{2}\, i(\xi - \frac{1}{\xi}) \sin \Gamma_2 d}{\cos \Gamma_2 d + \frac{1}{2}\, i(\xi + \frac{1}{\xi}) \sin \Gamma_2 d}, \qquad (9)$$

где $\xi = Z_2/Z_1$.

Теперь рассмотрим процедуру восстановления эффективной проводимости пленки по частотным спектрам прохождения. Обозначим экспериментально измеренный модуль коэффициента прохождения как $|D = D^*(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')|$. В общем случае коэффициент прохождения — это частотно-зависимая величина, которая зависит от неизвестной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Подобное обозначение введем для модуля коэффициента отражения $|R = R^*(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')|$. Запишем разность между модулями экспериментального и расчетного коэффициентов прохождения $\Delta_D(\omega, \varepsilon', \varepsilon'') = |D(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')| - |D^*(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')|$ и отражения $\Delta_R(\omega, \varepsilon', \varepsilon'') = |R(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')| - |R^*(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')|$. Для нахождения неизвестной величины $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ используем метод наименьших квадратов, чтобы минимизировать величину $\big(\Delta(\varepsilon'^*, \varepsilon''^*)\big)^2$:

$$\big(\Delta(\varepsilon'^*, \varepsilon''^*)\big)^2 = \min_{\varepsilon'=\varepsilon'^*} \min_{\varepsilon''=\varepsilon''^*} \Big[\big(\Delta_R(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')\big)^2 + \big(\Delta_T(\omega, \varepsilon', \varepsilon'')\big)^2\Big]. \qquad (10)$$

3. Результаты микроволновых измерений и их обсуждение

Частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения образцов состава $Co_xFe_{1-x}TiO_3$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10$) были измерены в частотном интервале 12–17 GHz. Толщина образцов составляла 2 mm. Результаты измерений показаны на рис. 4. Из рис. 4, *a* видно, что частотные зависимости коэффициентов прохождения для образцов разных составов по характеру подобны друг другу, но смещены по оси *Y*. На зависимостях присутствуют осцилляционные вариации, вызванные ошибками измерения из-за неидеального согласования микроволнового тракта. Хорошо известно, и формулы (8), (9) это подтверждают, что характер частотных зависимостей коэффициентов определяется не только частотной зависимостью диэлектрической проницаемости, но и соотношением толщины образца и длины волны в диэлектрике. Поэтому объективная информация о материальных константах материала может быть получена из сопоставления измеренных частотных зависимостей коэффициентов и рассчитанных зависимостей по формулам (8) и (9).

На рис. 5, *a* показаны частотные зависимости измеренных и рассчитанных коэффициентов прохождения и отражения для образца № 11 керамики состава $MnTiO_3$. Рассчитанные зависимости построены для значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = 3.70$, $\varepsilon'' = 0.10$, для

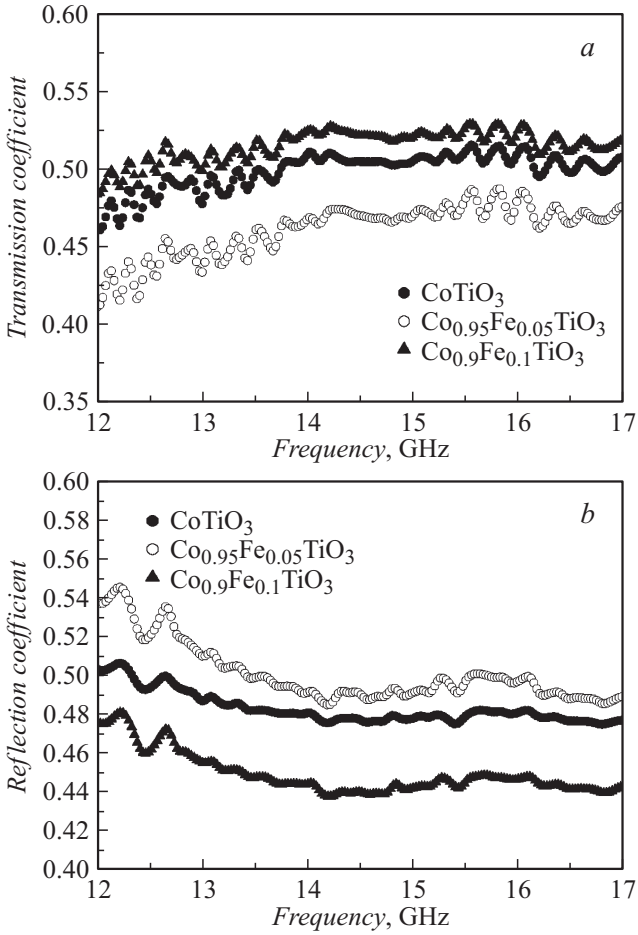

Рис. 4. Частотные зависимости коэффициентов прохождения (*a*) и отражения (*b*) для титанатов состава $Co_xFe_{1-x}TiO_3$. Толщина образцов 3 mm.

которых различие экспериментальных и рассчитанных зависимостей в смысле минимизации величины (10) оказалось наименьшим. Различие экспериментальных и рассчитанных зависимостей невелико и не превышает 0.02–0.03. Это означает, в частности, что в рассматриваемом частотном интервале изменение диэлектрической проницаемости также невелико. Подобные результаты показаны на рис. 5, *b* для № 18 состава $Mg_{0.1}Ni_{0.8}Fe_{0.1}TiO_3$. Для этого образца наилучшее совпадение экспериментальных и измеренных зависимостей получилось при $\varepsilon' = 5.3$, $\varepsilon'' = 0.19$. В табл. 2 приведены средние значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости исследованных образцов в трех частотных диапазонах.

Рассмотрим результаты измерений, в которых существенным образом сказалась частотная зависимость коэффициентов. Для примера на рис. 6 показаны частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения для образцов № 10 состава $Mg_{0.1}Fe_{0.1}Co_{0.8}TiO_3$ и № 2 состава $CoTiO_3$. Для первого из этих образцов приняты значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = 5.1$, $\varepsilon'' = 0.27$, а для второго — $\varepsilon' = 4.2$, $\varepsilon'' = 0.23$. Для обоих образцов на зависимостях присутствуют резкие

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость образцов

Номер образца	Состав	12–17 GHz		17–26 GHz		26–38 GHz	
		ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
1	$CoTiO_3$	4.11	0.07				
2	$CoTiO_3$	4.21	0.23	5.3	0.45	3.87	0.23
3	$CoTiO_3$			3.11	0.05	2.98	0.1
4	$Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$	4.45	0.15				
5	$Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$			3.6	0.12	3.11	0.22
6	$Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$			3.2	0.06	2.87	0.3
7	$Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$	3.9	0.12				
8	$Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$						
9	$Co_{0.8}Fe_{0.2}TiO_3$	2.62	0.05	2.62	0.08	3.9	0.09
10	$Mg_{0.1}Co_{0.8}Fe_{0.1}TiO_3$	5.09	0.27	4.91	0.17	3.69	0.15
11	$MnTiO_3$	3.7	0.1				
12	$MnTiO_3$			3.64	0.05	3.1	0.14
13	$Mn_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$	3.63	0.11				
14	$Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$			3.85	0.18	3.08	0.08
15	$Mn_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$			3.72	0.09	3.16	0.18
16	$Ni_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$	6.91	0.23			3.68	0.04
17	$Ni_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$	6.26	0.3	5.16	0.34		
18	$Mg_{0.1}Ni_{0.8}Fe_{0.1}TiO_3$	5.31	0.15			3.33	0.14

изменения резонансного типа. Подобная особенность коэффициентов наблюдалась в работе [10] для керамического образца состава $Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$. Рассмотрим более подробно наблюдающуюся аномалию диэлектрических свойств.

Проведением экспериментов было установлено, что приложение внешнего магнитного поля до 12 kOe не оказывает влияния на коэффициенты прохождения и отражения, так что такие факторы как магнитное упорядочение и магнитные резонансы не могут быть причиной наблюдаемых аномалий. Совместное измерение коэффициентов прохождения и отражения дает возможность определить долю мощности электромагнитной волны, поглощенной в образце: $\Delta = 1 - (|D| + |R|)$. Разумеется, величина диссипации Δ связана с мнимой частью диэлектрической проницаемости ε'', но не всегда связь между этими величинами легко установить из-за влияния на Δ интерференции волны в образце. Частотные зависимости коэффициента отражения и диссипации для образца № 10 состава $Mg_{0.1}Fe_{0.1}Co_{0.8}TiO_3$, измеренные в широком частотном диапазоне от 12 до 38 GHz, показаны на рис. 7, *a*. Вблизи частот 13.8, 18.4 и 31.7 GHz наблюдаются аномалии (минимумы) коэффициента отражения. Из рис. 7, *a* видно, что почти на эти же частоты приходятся резкие максимумы диссипации Δ. На экспериментальных зависимостях видны разрывы вблизи частот 17 и 26 GHz. Присутствие этих разрывов связано с тем обстоятельством, что измерения в трех частотных интервалах (12–17; 17–26; 26–38 GHz) были проведены в волноводах разного сечения, о чем говорилось выше в разд. 2. Для пояснения на рис. 7, *b* показаны рассчитанные зависимости коэффициентов прохождения и отражения, а также диссипации для образца толщиной 2 mm с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon' = 3.2$; $\varepsilon'' = 0.16$ при помещении образца в такие же волноводы. Из рис. 7, *b* видно, что на зависимостях коэффициентов прохождения есть разрывы, наличие которых обусловлено тем, что величины отношения волновых сопротивлений $\xi = Z_2/Z_1$ на граничной частоте диапазона (17 и 26 GHz) имеют разное значение в волноводах разного размера.

Для установления природы максимумов диссипации весьма существенно следующее обстоятельство. Частоты максимумов в одном и том же образце связаны простым соотношением кратности частот. Например, для образца № 10 на рис. 7, *a* зафиксированы частоты максимумов 13.8, 18.4 и 31.7 GHz. Нетрудно установить, что эти частоты приблизительно соответствуют второй, третьей и пятой гармоникам частоты $f_0 = 6.5$ GHz. Для образца № 2 состава $CoTiO_3$ зафиксированы следующие частоты максимумов: 14.2 и 33.6 GHz, отношение этих частот близко к 2. Для образца № 8 состава $Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$ максимумы обнаружены на частотах 16.0 и 31.0 GHz. Отношение этих частот тоже близко к двум. Вполне возможно, что на более низких частотах, например, на частоте f_0, тоже есть максимумы диссипации. Однако они не могут быть обнаружены в наших экспериментах, поскольку электромагнитные волны, соответствующие более низкому диапазону частот, не распространяются в волноводах с использованными нами размерами поперечного сечения. Кратность частот максимумов может указывать на одно из двух обстоятельств. Первое — это важность нелинейности в процессе распространения волн в керамических образцах. Однако представляется маловероятным, что нелинейность наблюдается в условиях электромагнитных волн малой амплитуды. Мощность падающей на образец волны в наших экспериментах не превышает 1–2 mW. Поэтому более вероятным представляется второе предположение,

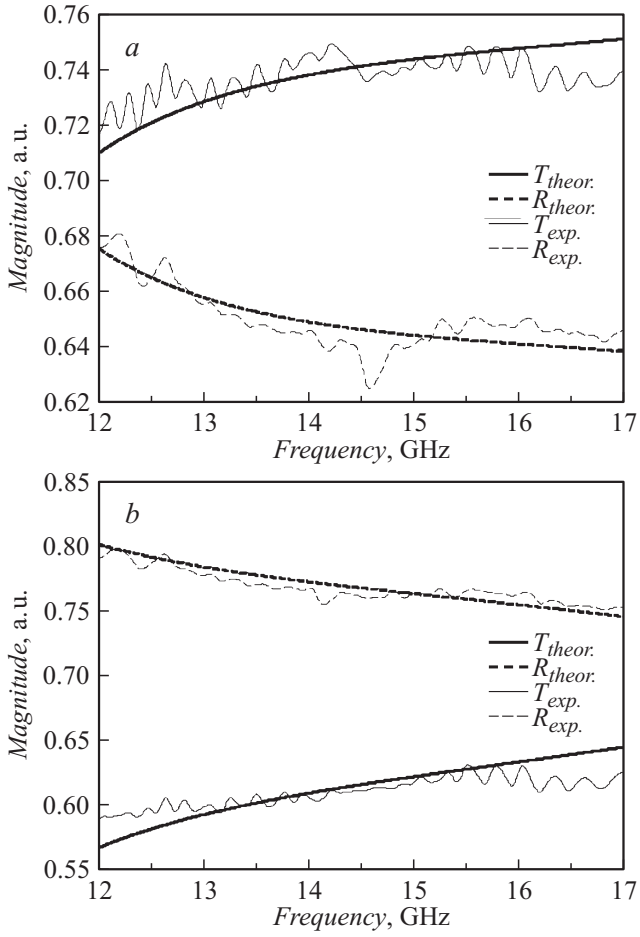

Рис. 5. Экспериментальные и рассчитанные частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения для образцов № 11 состава $MnTiO_3$ (*a*) и № 18 состава $Mg_{0.1}Ni_{0.8}Fe_{0.1}TiO_3$ (*b*).

которое состоит в том, что осуществляется возбуждение стоячих волн. Анализ частот максимумов и скоростей волн в волноводе показал, в частности, что аномалии на частоте 13.8 GHz в образце № 10 соответствует условие $b = 3\lambda/2$, где λ — длина волны в волноводе, рассчитанная для волновода, заполненного диэлектриком. Частоте 18.4 GHz соответствует условие $b = \lambda$, а частоте 31.4 GHz приблизительно соответствует условие $b = \lambda/2$. Для образца № 2 аномалии на частоте 14.2 GHz соответствует условие $b = 3\lambda/2$. Таким образом, можно считать установленным, что аномалии диссипации соответствуют установлению стоячих волн в образце вдоль размера *b*.

Заметим, что помимо уже отмеченных максимумы диссипации наблюдались еще и в других образцах. В образце № 6 состава $Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$ наблюдался один максимум на частоте 27.8 GHz, а в образце № 14 состава $Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$ — на частоте 22.4 GHz.

Продолжим обсуждение условий наблюдения максимумов диссипации. Рассмотрим влияние химического состава керамических образцов на факт присутствия или отсутствия пиков диссипации. Образцы № 2, № 1 и № 3 имеют одинаковый химический и фазовый состав $CoTiO_3$. Однако в образце № 2 есть пики диссипации, а в образцах № 1 и № 3 пики не обнаружены. Это может быть связано с более высокой дисперсностью первого образца, которая сохраняется при более высокой (на 150°C) температуре обжига в вакууме. При изоморфном замещении части атомов кобальта на атомы железа пики диссипации энергии зафиксированы в образцах с более высокой степенью окристаллизованности: № 8 ($Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$), № 5 ($Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$), № 6 ($Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$), но не обнаружены в образце № 7 ($Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$), дисперсность которого существенно выше. Из приведенных данных видно, что химический состав основной кристаллической фазы не может считаться однозначным признаком наличия или отсутствия пиков.

Сравним теперь образцы № 8, где есть пики диссипации, и № 7, где их нет. Химический состав образцов одинаков — $Co_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$. Согласно данным о технологии приготовления, приведенным в табл. 1, образец № 8 приготовлен при температуре 1200°C, а образец № 7 приготовлен при 1050°C.

Рис. 1 дает возможность сравнить структуру и дисперсность частиц в образцах. На рис. 1, *a* показана

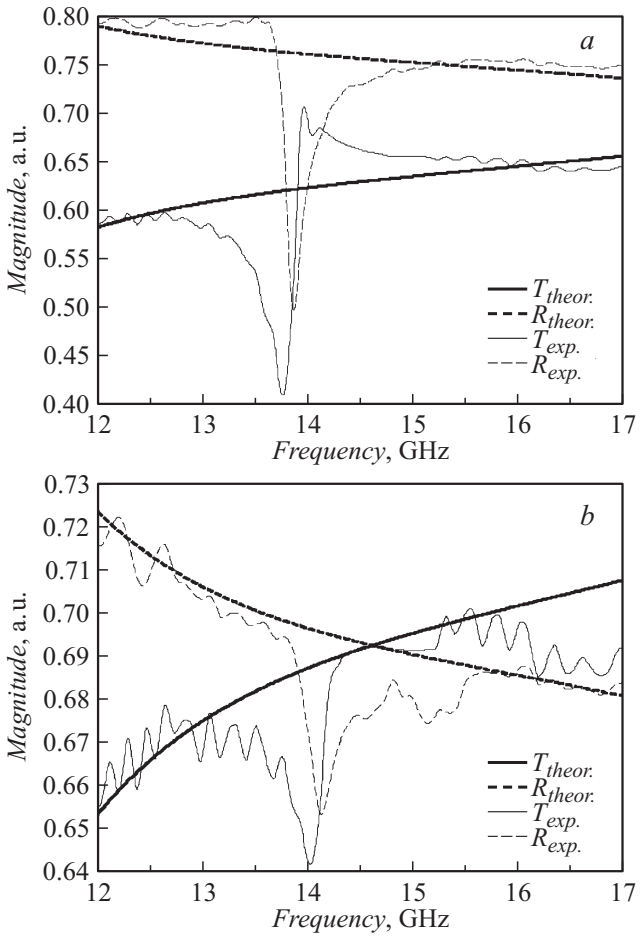

Рис. 6. Рассчитанные и измеренные частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения для образцов № 10 состава $Mg_{0.1}Fe_{0.1}Co_{0.8}TiO_3$ (*a*) и № 2 состава $CoTiO_3$ (*b*).

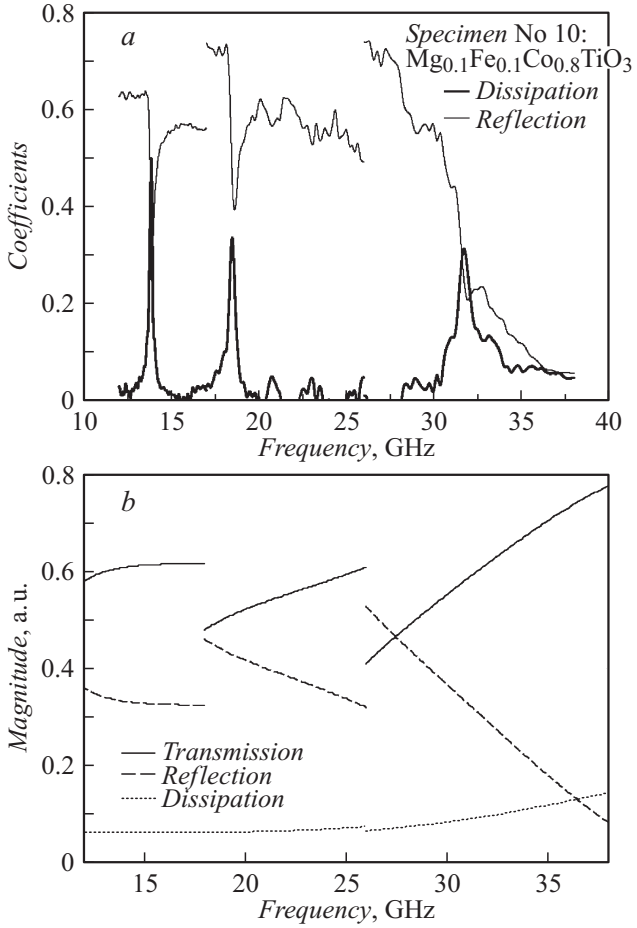

Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента отражения и доли поглощенной мощности для образца № 10 состава $Mg_{0.1}Fe_{0.1}Co_{0.8}TiO_3$, измеренные в широком частотном диапазоне (*a*) и частотные зависимости коэффициентов прохождения, отражения и доли поглощенной мощности, рассчитанные для образца толщиной 2 mm с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon' = 3.2$, $\varepsilon'' = 0.16$ (*b*).

микрофотография образца № 12 состава $MnTiO_3$, синтезированного при температуре 1150°C, на воздухе в течение 5 h. Из рисунка видно, что в образце дисперсность частиц не высокая (присутствуют частицы размером более 10 μm). Микроволновые измерения показывают, что около 23 GHz присутствует максимум диссипации. Структура образца № 5 состава $Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$, синтезированного при температуре 1050°C на воздухе в течение 7 h, показана на рис. 1, *b*. Микроволновые измерения показали наличие пиков поглощения около 38 GHz. В структуре этого образца присутствуют частицы в 10 μm и более. На рис. 1, *c, d* показана структура образцов № 4 состава $Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$ и № 13 состава $Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$, для которых микроволновые измерения показали отсутствие пиков диссипации. Из рис. 1 видно, что в этих образцах частицы менее 10 μm. На основании проведенного анализа можно сделать следующее заключение: пики есть в тех образцах, где есть частицы размером 10 μm и больше.

Есть тенденция: пики существуют в образцах, полученных при более высоких температурах, как правило, выше 1050°C. Сделанное заключение подтверждает и анализ структуры образцов, показанной на рис. 2. Возможно, возбуждение стоячих волн осуществляется и в других образцах, но только в образцах с размером частиц более 10 μm амплитуда этих волн достаточна для того, чтобы привести к заметным пикам диссипации. Другим возможным объяснением пиков диссипации на кратных частотах является наличие в образцах заряженных комплексов, которые могут возникать в материалах, содержащих ионы переменной валентности, причем концентрация заряженных комплексов растет с увеличением температуры отжига образцов. Наличие заряженных комплексов может являться причиной аномалии диэлектрической проницаемости вещества на частоте f_0 основного резонанса, а аномалии на кратных частотах возникают из-за нелинейности. Такое объяснение аномалий на кратных частотах хотя и возможно, но представляется маловероятным из-за малой мощности падающей на образец электромагнитной волны. Наиболее вероятной причиной аномалий диссипации является возбуждение высших типов волн в волноводе вблизи неоднородности — образца.

Рассмотрим теперь другие особенности частотных зависимостей коэффициентов прохождения и отражения. Образцы № 17, № 16 оба состава $Ni_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$, № 18 состава $Mg_{0.1}Ni_{0.8}Fe_{0.1}TiO_3$ и № 9 состава $Co_{0.9}Fe_{0.2}TiO_3$ в интервале частот 12–17 GHz имеют высокие значения коэффициента отражения ~ 0.8. В интервале частот 17–16 GHz для этих образцов наблюдается небольшое снижение коэффициента отражения с увеличением частоты, а в интервале 26–38 GHz присутствует резкое уменьшение коэффициента отражения до значений 0.2–0.25 на частоте 38 GHz. Оценки показывают, что это снижение обусловлено приближением к выполнению условия „неотражающей“ четвертьволновой пластины, толщина которой равна четверти длины волны в волноводе. Это условие выполняется еще и для нескольких других образцов, например, № 2 состава $CoTiO_3$, № 12 состава $MnTiO_3$, № 15 состава $Mn_{0.9}Fe_{0.1}TiO_3$, приводя к уменьшению коэффициента отражения до 0.25–0.3 на частоте 38 GHz. Эти свойства керамических материалов могут найти практическое применение для разработки фильтров и неотражающих окон в волноводном тракте.

Часть образцов не имеет особенностей коэффициентов, и поглощение в них мало. Это образцы систем $Co_xFe_{1-x}TiO_3$ и $Mn_xFe_{1-x}TiO_3$: № 4 состава $Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$, № 1 состава $CoTiO_3$, № 7 состава $Co_{0.90}Fe_{0.10}TiO_3$, № 3 состава $CoTiO_3$, № 11 состава $Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$, № 13 состава $Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$. Мнимая часть диэлектрической проницаемости образца № 1 в интервале частот 12–17 GHz равна 0.07, а образца № 11 равна 0.1. Все они синтезированы на воздухе при 1050°C в течение 7 или 4 h. Обобщая полученные данные, показано, что образцы, синтезированные при температуре 1050°C и ниже, не имеют максимумов диссипации. Эти керамические материалы с малым

поглощением волн верхнего сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн также могут найти практическое применение.

Заключение

В работе изучены диэлектрические свойства титанатов никеля, кобальта, марганца и их изоморфно замещенных твердых растворов с железом и магнием $Me_{1-x-y}Mg_yFe_xTiO_3$ (Me = Ni, Co, Mn, Mg; $x + y = 0-0.2$). Разработан метод твердофазного синтеза титанатов, исследованы структура и фазовый состав образцов.

Микроволновые исследования диэлектрической проницаемости выполнены в частотном интервале от 12 до 38 GHz. Получены значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. На частотных зависимостях коэффициентов прохождения и отражения для нескольких титанатов присутствуют резкие изменения резонансного типа. Установлено, что резкие максимумы диссипации энергии электромагнитных волн в образце соответствуют возбуждению стоячих волн вдоль меньшего размера волновода. Обнаружена тенденция: пики есть в тех образцах, где есть частицы размером $10\,\mu$m и больше. Частицы такого размера образуются в образцах, полученных при температурах выше 1050°C.

Часть образцов не имеет особенностей коэффициентов, и поглощение в них мало, например, это образцы составов $Co_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$, $Co_{0.90}Fe_{0.10}TiO_3$, $CoTiO_3$, $Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$, $Mn_{0.95}Fe_{0.05}TiO_3$. Мнимая часть диэлектрической проницаемости в этих образцах мала. Эти керамические материалы с малым поглощением волн могут найти практическое применение.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке грантов НШ-1540.2014.2 и № 14.Z50.31.0025, РФФИ 13-03-00132. Электронно-микроскопические и рентгенофазовые исследования выполнены в Институте химии Коми НЦ УрО РАН, а также в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Список литературы

[1] *Agui A., Mizumaki M.* // J. Electron. Spectr. and Rel. Phenomena. 2011. Vol. 184. N 8–10. P. 463–467.
[2] *Dong W., Li B., Li Y., Wang X., An L., Li C., Chen B., Wang G., Shi Z.* // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. N 10. P. 3918–3925.
[3] *Kim E.S., Jeon C.J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. N 2. P. 341–346.
[4] *Kim E.S., Jeon C.J.* // J. Adv. Dielect. 2011. Vol. 1. N 1. P. 127–134.
[5] *Kinjo R., Kawayama I., Murakami H., Tonouchi M.* // J. Infrared Milli. Terahertz Waves. 2012. Vol. 33. N 1. P. 67–73.
[6] *Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С., Малышев А.В.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 74–76.
[7] *Li L., Ding X., Liao Q.* // Ceram. Int. 2012. Vol. 38. N 3. P. 1937–1941.
[8] *Prabhakaran S.A., Mailadil T.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. N 7. P. 2114–2117.
[9] *Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А.* // Радиотехн. и электрон. 2014. Т. 59. № 4. С. 346–352.
[10] *Rinkevich A.B., Kuznetsov E.A., Perov D.V., Ryabkov Yu.I., Samoylovich M.I., Klescheva S.M.* // J. Infrared Milli. Terahertz Waves. 2014. Vol. 35. N 10. P. 860–870.
[11] *Rinkevich A.B., Kuznetsov E.A., Perov D.V., Bovtun V., Kempa M., Nuzhnyy D., Savinov M., Samoylovich M.I., Klescheva S.M., Ryabkov Yu.I., Tsvetkova E.V.* // IEEE Trans. Nanotech. 2014. Vol. 14. N 3. P. 585–592.
[12] *Kalmykov Y.P., Coffey W.T., Crothers D.S.F., Titov S.V.* // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 70. N 4. P. 041 103.
[13] *Кецко В.А., Береснев Э.Н., Копьёва М.А., Елесина Л.В., Баранчиков А.Е., Стогний А.И., Труханов А.В., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорганич. хим. 2010. Т. 55. № 3. С. 476–479.
[14] *Rinkevich A.B., Romashev L.N., Ustinov V.V., Kuznetsov E.A.* // JMMM. 2003. Vol. 254–255. P. 603–607.
[15] *Бреховских Л.М., Годин О.А.* Акустика слоистых сред. М.: Наука, 1989. 416 с.