

文章编号: 2095-4980(2021)05-0794-06

硫酸镁水合物的太赫兹表征

陈桂民, 刘欢*, 马静, 陶智勇, 樊亚仙

(桂林电子科技大学 无线宽带通信与信号处理广西重点实验室, 广西 桂林 541000)

摘要: 太赫兹时域光谱技术作为一种新型光谱检测手段, 可用于包括水合物在内的多种物质的表征。金属硫酸盐具有多种不同的水合物, 在太赫兹波段表现出不同的吸收特性, 利用太赫兹光谱技术可以对过渡金属硫酸盐的不同水合物进行有效表征。本文利用太赫兹时域光谱系统对硫酸镁及其水合物进行表征。通过对七水硫酸镁进行恒温干燥, 得到不同的硫酸镁热解产物并对其太赫兹吸收光谱进行研究。实验结果表明不同水合物表现出差异明显的太赫兹吸收特性。这为硫酸镁水合物的多种应用提供了重要参考, 也为过渡金属硫酸盐及其水合物的检测提供了简单、快捷、有效的表征手段。

关键词: 硫酸镁; 水合物; 太赫兹表征; 吸收光谱; 热解产物

中图分类号: O433

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2021243

Terahertz characterization of magnesium sulfate hydrate

CHEN Guimin, LIU Huan*, MA Jing, TAO Zhiyong, FAN Yaxian

(Guangxi Key Laboratory of Wireless Wideband Communication and Signal Processing, Guilin University of Electronic Science and Technology, Guilin Guangxi 541000, China)

Abstract: Terahertz time-domain spectroscopy is used as a new spectroscopic detection tool for the characterization of a wide range of substances including hydrates. Metal sulphates have a variety of different hydrates that exhibit different absorption properties in the terahertz band, and the different hydrates of transition metal sulphates can be effectively characterized by using terahertz spectroscopy. In this paper, magnesium sulphate and its hydrates were characterized by using a terahertz time-domain spectroscopy system. Different magnesium sulphate pyrolysis products were obtained by constant temperature drying of magnesium sulphate heptahydrate and their terahertz absorption spectra were investigated, which shows that different hydrates exhibit significantly different terahertz absorption properties. The research provides a simple, fast and effective means of characterization for the detection of magnesium sulphate and its hydrates, as well as an important reference for a variety of applications of magnesium sulphate.

Keywords: magnesium sulfate; hydrate; terahertz characterization; pyrolysis products

近年来, 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术作为一种新型光谱检测手段, 由于其极强的穿透性、低能量性、高分辨率以及丰富的“指纹谱”, 为表征包括水合物在内的多种物质提供了一种精确而简便的方法^[1-2]。研究人员发现, 由于大部分非极性分子的转动和振动能级位于太赫兹频段内, 因此自然界中很大一部分物质会对太赫兹波产生独特的强吸收效应, 不同物质对太赫兹波的吸收特性也不同, 进而可以根据该物质的吸收特征作为太赫兹“指纹谱”^[3]。目前, 对物质的定量分析和检测方法主要有光谱法、电化学法以及新型检测技术等, 光谱法是比较传统的方法, 主要有红外光谱法、拉曼光谱法和 X 荧光光谱法, 其优点是快速、无损检测、可直接分析成品^[4-5], 而太赫兹时域光谱技术的优点不仅于此, 对晶体的分子结构和分子间相互作用力的感应更加敏感和

收稿日期: 2021-06-10; 修回日期: 2021-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(62001132; 12064005); 广西自然科学基金资助项目(2020GXNSFBA159047; 2021GXNSFDA075006); 2020 年度广西高校中青年骨干教师科研基础能力提升项目(2020KY05023)

*通信作者: 刘欢 email:huanliu@guet.edu.cn

直接, 在晶体结构中, 由于晶格的周期排列, 各个晶胞的振动模式可以耦合为整体的振动模式, 成为声子, 而在声子带附近很多晶体会表现出强烈的吸收特性。因此, 以前难辨别的化合物如同分异构体、手性物质、多晶型排布的同一种分子等, 可通过太赫兹波结合样品的内部和外部结构来获取分子的低频振动特性, 察觉分子间的微弱相互作用力, 如晶格振动、氢键、分子结构和分子的整体振动模式^[6-7]。近年来, THz-TDS 已初步应用于硫酸铜、硫酸亚铁等过渡金属硫酸盐水合物的研究。2012 年, Fu 等对硫酸铜水合物的太赫兹振动光谱进行了初步研究, 结果表明在 0.1~3.0 THz 处, 由于低频晶格振动和氢键^[8]的作用, 出现了特征吸收。2015 年, Ruggiero 等利用太赫兹光谱和密度泛函理论表征了硫酸亚铁的五种水化形态^[9]。金属硫酸盐具有多种不同的水合物, 在太赫兹波段表现出了不同的吸收特性, 因此, 利用太赫兹光谱可以有效区分过渡金属硫酸盐的不同水合物。七水硫酸镁是最常见的硫酸镁水合物, 通常采用硼泥和工业硫酸为原料反应制取^[10]。其用途涉及多个应用领域: 在医药领域中, 可用于调配多种人体可服用药剂, 如: 镇痛剂、解毒剂、肾炎康等, 也可用作食品添加剂作为营养增补剂、固化剂、增味剂等; 在工业领域中, 可作为抗碱剂用于印染更细微轻薄的丝绸和布料, 也可作为导电盐加入镀液中使得镀液具有更好的导电性能; 在农业领域中, 可作为肥料维持农作物健康生长。水合物在生产和运输中很容易受到温度的影响失去部分结晶水, 进而形成另一种水合物, 研究人员发现, 不同的晶体形态会在一定程度上影响药物的稳定性、作用效果和安全性^[11-12]。基于此, 识别和表征七水硫酸镁及其含有不同结晶水的水合物对于各个领域的应用极为重要。本文首次测试了七水硫酸镁在太赫兹波段的室温吸收光谱, 对样品进行加热干燥, 得到不同的硫酸镁热解产物并获得其太赫兹吸收光谱, 对特征吸收峰进行分析和讨论, 通过太赫兹时域光谱技术获得目标样品的光谱并结合数据分析, 可以动态实时监测硫酸镁水合物的热脱水过程。

1 实验样品及实验装置

1.1 化学性质

七水硫酸镁属斜方晶系, 四角粒状或菱形晶体在 60 °C 以下具有一定湿度的环境中可以保持物质的稳定性, 达到一定温度后开始失去结晶水, 其热解过程可以分为多个阶段^[13]: 室温至 60 °C 范围内的稳定水合物为七水硫酸镁; 在 60 °C 时七水硫酸镁脱水成为六水硫酸镁; 在 103 °C 时形成五水硫酸镁; 在 108 °C, 127 °C, 149 °C 时分别失去一个结晶水形成三水硫酸镁、二水硫酸镁、一水硫酸镁, 最后到 285 °C 时脱去所有结晶水, 成为无水硫酸镁。

1.2 样品制备

制备合适的测量样品对于表征结果来说是至关重要的, 因为样品的尺寸、厚度、纯度以及均匀性对实验结果均具有较大影响。具体制备流程如图 1 所示, 本实验所用到的七水硫酸镁购买于西陇科学股份有限公司, 纯度规格为分析纯($\geq 99\%$), 如图 1(a)和图 1(e)所示。由于初始的化学原料颗粒较大, 这会影响入射太赫兹波的反射和散射效应, 所以在制作样品前先用陶瓷研磨钵和研磨杵将化学原料进行 5 min 的研磨(图 1(b)~图 1(f))。制作样品时, 为保证样品的均匀性和减少太赫兹波的能量损失, 将样品用压片机在 4.2 t 的压力下进行压片, 并保持 5 min 后取出, 制作好的样品厚度为 0.49 mm, 直径为 13 mm(图 1(c)~图 1(g))。最后将样品放入恒温干燥箱中去除结晶水, 即可制备出不同的硫酸镁热解产物(图(d)~图(h))。

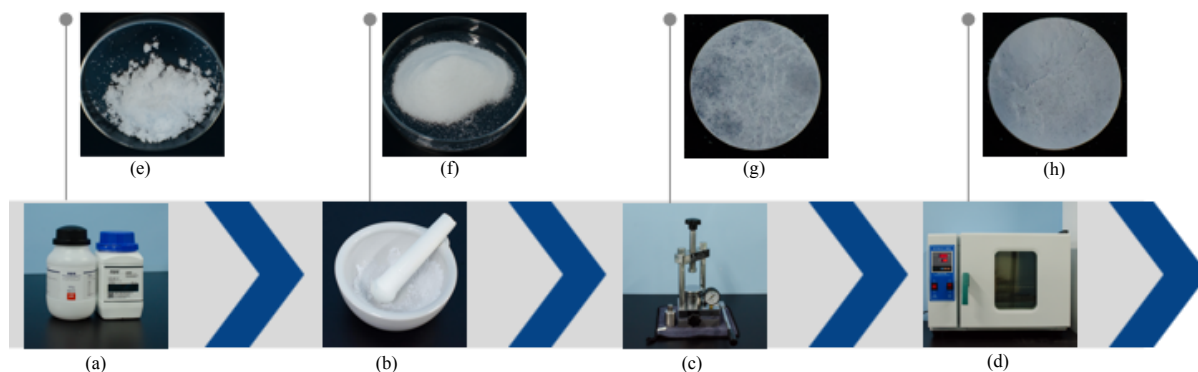


Fig.1 Preparation process of $ZnSO_4$ hydrate samples: (a) and (e) original granular sample; (b) and (f) grind to a very fine powder; (c) and (g) powder compression treatment; (d) and (h) heating and water removal

图 1 七水硫酸镁样品制备: (a)和(e) 初始样品颗粒; (b)和(f) 研磨成细粉末; (c)和(g) 粉末压缩处理; (d)和(h) 加热干燥

1.3 实验装置

实验采用德国 MenloSystems 公司生产的太赫兹时域光谱 THz-TDS 装置, 该系统主要包括飞秒激光器、光纤延迟线、太赫兹发射器和探测器等, 基本装置如图 2(a)所示。其中 1 560 nm 掺铒飞秒激光器作为泵浦源, 通过光纤耦合进天线产生太赫兹脉冲信号。飞秒激光器的输出功率大于 500 mW, 脉冲宽度小于 90 fs。太赫兹发射器和探测器分别位于光路两端, 待测样品置于两聚焦透镜之间, 表征实验装置如图 2(b)所示。太赫兹波通过聚焦透镜汇聚到样品表面, 焦点的光斑直径小于 1.0 mm, 远小于样品的尺寸(13 mm), 确保了太赫兹波完全穿透样品。系统中延迟线可提供最大扫描范围为 850 ps, 扫描速率 20 Hz, 可达到的最大频率分辨率为 1.2 GHz。为尽量消除空气中的水蒸气对太赫兹光谱的干扰, 实验中利用亚克力密封罩将检测光路部分密封并充入氮气(图 2(a)~图 2(b)虚线框内), 湿度保持在 10%以下^[14-15]。

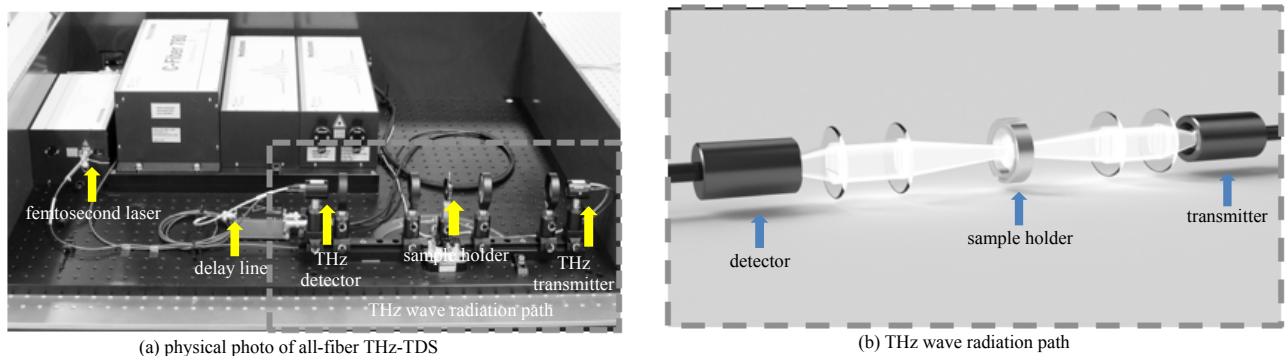


Fig.2 Physical photo of all-fiber THz-TDS, and THz wave radiation path diagram
图 2 太赫兹系统实物及太赫兹光路示意图

2 实验结果与分析

2.1 七水硫酸镁

对七水硫酸镁压片样品进行检测, 系统采用延迟时间为 70 ps, 测量结果取 400 次平均值, 相应频率分辨率为 0.007 THz, 获得了相应的多种光谱。为了更好地观察信号的变化, 时域光谱均进行一定范围缩小处理, 如图 3 所示。图 3(a)中蓝色实线为室温(25℃)下测得的时域脉冲信号, 把范围缩小到 10~20 ps, 与空气参考信号(黑色虚线)做对比, 发现时域信号延迟了近 2.0 ps, 振幅衰减了一个数量级。这是由于 THz-TDS 采用的是等光路的数据采集模式, 引入测试样品后使得太赫兹辐射路径发生改变, 影响了折射率导致光程增加, 进而导致了时间延迟, 振幅的衰减则是由于样品的吸收、反射和散射造成的能量损失。时域信号经过傅里叶变换后得到频谱如图 3(b)所示, 与参考信号相比, 可以观察到两个明显的透射峰。利用太赫兹时域光谱和频谱初步鉴定了七水硫酸镁之间具有强的共振相互作用。通过样品折射率谱和太赫兹吸收光谱, 可以进一步表征样品的光学折射和吸收特性。如图 3(c)所示, 折射率在有效频率范围内并不稳定, 波动位置与图 3(b)中的特征峰位置十分接近, 而在图 3(d)中, 在 1.544~1.705 THz 范围内和 2.166 THz 位置处观测到有很明显的吸收峰, 其中 1.544~1.705 THz 处的吸收峰较宽, 表明此频段内的太赫兹波吸收比较强烈, 以上现象均可作为表征七水硫酸镁的有效凭证, 表明太赫兹光谱技术在分子识别中的有效性。七水硫酸镁的特征峰是由于硫酸镁和结晶水之间通过氢键相互作用形成了稳定的水合物所带来的。

然而通过升高温度进行恒温干燥后, 七水硫酸镁的部分氢键会被破坏, 从而影响硫酸镁和结晶水的分子排列和分子间的相互作用力, 进一步导致其整体结构发生变化, 吸收峰的位置、个数和幅值也会相应变化。

2.2 六水硫酸镁

为了制备六水硫酸镁, 根据理论计算和实验结果, 把样品放入 60℃ 的恒温干燥箱中, 进行 30 min 的恒温加热脱水处理, 期间测量的数据如图 4 所示。图 4(a)为七水硫酸镁转变为六水硫酸镁的太赫兹时域光谱变化, 随着干燥时间的增加, 时域信号几乎没有位移, 而脉冲波形幅值逐渐衰减(从红色虚线到蓝色实线)。对应的频谱如图 4(b)所示, 为方便对比, 频谱和吸收谱均已分别将纵坐标对应的数据人为进行了加数处理。在 1.061 THz 处逐渐形成一个新的透射峰, 而 1.639 THz, 2.166 THz 处两个透射峰则有一定减弱。从七水硫酸镁到六水硫酸镁连续的折射率谱和太赫兹吸收光谱(图 4(c)~图 4(d))可以看到两种水合物的折射率曲线有明显的不同(红色虚线和蓝色实线), 随着干燥时间增加, 折射率曲线在 1.061 THz 处形成一个新的透射峰, 绿色虚线和蓝色实线基本重合, 这说明相变已经完成。图 4(d)中的纵坐标进行了加 200 处理, 发现在 1.061 THz 处逐渐出现了一个新的特

征吸收峰，位于 2.166 THz 处的吸收峰逐渐被高频振荡取代，而原本在 1.544~1.705 THz 范围内的吸收峰逐渐变得平滑，最终形成峰值约在 1.639 THz 处的特征吸收峰，说明了七水硫酸镁(红色虚线)和六水硫酸镁(蓝色实线)之间发生了相变，1.639 THz 和 2.166 THz 处的两个特征吸收峰则可以作为表征六水硫酸镁的指纹谱。新的吸收峰出现和数量的减少则是由于七水硫酸镁和六水硫酸镁的晶体结构有较大的不同，主要体现在内部氢键和分子间的相互作用上。由于失去了一个结晶水，仅有六个结晶水分子和硫酸镁分子进行结合，从而产生了特征吸收峰在数量和位置的变化。

2.3 五水硫酸镁

为了得到五水硫酸镁，保证完全的相变，将样品放入 103 °C 的恒温干燥箱中，干燥时间设置为 10 min。在图 5(a)中，随着干燥时间增加，脉冲从右向左偏移，幅值也逐渐增大。图 5(b)中，随着高频处的振荡减少，光谱的有效范围明显扩大，说明样品中的结晶水正逐渐去除，在 1.061 THz 和 1.639 THz 处的两个透射峰逐渐平缓并最终消失。如图 5(c)所示，随着干燥时间的增加，折射率在逐渐减小，在 1.061 THz 和 1.639 THz 处的两个明显波动也逐渐消失。而在图 5(d)中，发现六水硫酸镁的两个特征峰逐渐变得平缓直至消失，这进一步证明了样品中结晶水在逐渐去除。通过观察时域信号的时间延迟和幅值变化以及折射率和吸收光谱，可以有效区分六水和五水硫酸镁。其物理机理为由于温度的升高，样品中的结晶水在逐渐去除，样品发生了明显的相变，其相应的氢键相互作用力逐渐削弱，从而得到无明显特征的吸收光谱。

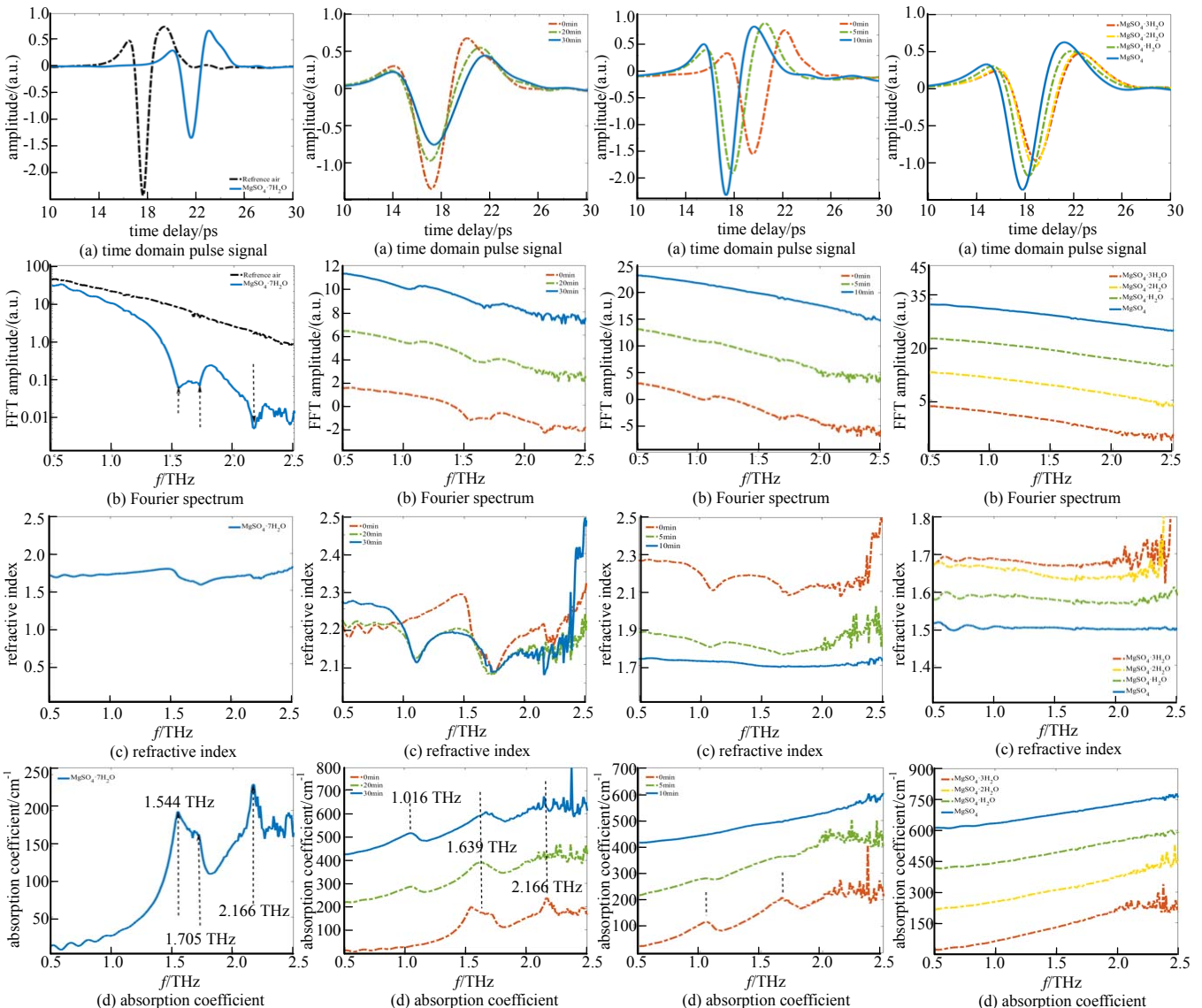


Fig.3 Spectra of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
图 3 七水硫酸镁光谱

Fig.4 Spectra of $MgSO_4 \cdot 6H_2O$
图 4 六水硫酸镁吸收光谱

Fig.5 Spectra of $MgSO_4 \cdot 5H_2O$
图 5 五水硫酸镁吸收光谱

Fig.6 Spectra of anhydrous $MgSO_4$
图 6 无水硫酸镁等的吸收光谱

2.4 无水硫酸镁

为了制备其余的硫酸镁水合物, 保证完全的相变, 通过理论计算和多次实验验证, 分别将样品置于恒温干燥箱并设置温度为 108 °C, 127 °C, 149 °C, 285 °C, 各加热 10 min 即可制取三水硫酸镁、二水硫酸镁、一水硫酸镁, 最终得到无水硫酸镁。图 6(a)为不同温度和相同时间下太赫兹时域光谱的波形变化, 数据说明随着温度升高, 脉冲逐步向左偏移(红色虚线到蓝色虚线), 幅值相应增大。图 6(b)中展示的傅里叶光谱并没有观察到较明显的指纹特征。从图 6(c)给出的折射率曲线观察到, 随着温度升高, 折射率逐渐减小, 高频的振荡也在逐渐减少, 光谱有效范围在扩大。三水硫酸镁的折射率在 1.517~1.662 之间, 二水硫酸镁的折射率在 1.675~1.626 之间, 一水硫酸镁的折射率在 1.596~1.565 之间, 无水硫酸镁的折射率在 1.452~1.495 之间。图 6(d)展示了太赫兹吸收光谱, 在光谱中仍然没有观察到明显的特征吸收(红色虚线到蓝色实线)。这些实验结果充分表明了样品中结晶水的失去。利用时域脉冲信号和折射率的变化, 可以有效区分三水、二水、一水、无水硫酸镁。由于结晶水的去除到最终失去最后一分子结晶水, 与氢键相关的振动模式逐渐消失, 而吸收峰是由氢键产生的, 所以没有观察到明显的特征吸收。实验表明, THz-TDS 是一种有效的表征结晶水合物的光谱技术。

3 结论

本文利用 THz-TDS 表征了硫酸镁及其水合物的太赫兹振动光谱。结果表明, 太赫兹波对于硫酸镁的晶体结构变化非常敏感, 含不同结晶水的硫酸镁的太赫兹光谱表现出明显不同。首先, 以高纯度的七水硫酸镁作为初始样品, 通过恒温干燥法去除了样品所携带的结晶水, 进而获得了六水合物和无水合物。然后, 利用全光纤太赫兹系统检测了不同水合物的太赫兹吸收光谱。由于结构的巨大差异, 硫酸镁七水合物、六水合物以及其他水合物对于太赫兹波表现出了明显不同的吸收特征, 包括吸收峰的数量、强度以及吸收频率。七水硫酸镁的太赫兹光谱在 0.5~2.5 THz 频率范围内出现了两个明显的特征吸收峰, 分别位于 1.544~1.705 THz 和 2.166 THz; 对于六水合物, 同样获得了两个特征吸收峰, 分别位于 1.061 THz 和 1.639 THz。本文提出的水合物的太赫兹光谱表征方法不仅可以有效地表征硫酸镁及其水合物, 对于表征其他金属盐水合物同样具有简单、快捷、有效等优点。该项研究为涉及硫酸镁应用的多种领域提供了一种简单有效的检测方法, 对于硫酸盐水合物的相关研究具有重要的科学意义。

参考文献:

- [1] 许景周,张希成. 太赫兹科学技术和应用[M]. 北京:北京大学出版社, 2007:69-78. (XU Jingzhou,ZHANG Xicheng. Terahertz science and technology and applications[M]. Beijing:Peking University Press, 2007.)
- [2] 罗洁,寇天一,施辰君,等. 神经细胞中五种常见物质的太赫兹波谱的推定[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2019,17(1):35-39. (LUO Jie,KOU Tianyi,SHI Chenjun,et al. Estimation of five common substances in nerve cells by terahertz spectroscopy[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2019,17(1):35-39.)
- [3] PICKWELL E,WALLACE V P. Biomedical applications of terahertz technology[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2006,39(17):R301-308.
- [4] BARTH A. Infrared spectroscopy of proteins[J]. Biochimica Et Biophysica Acta, 2007,1767(9):1073-1101.
- [5] SADEZKY A,MUCKENHUBER H,GROTHER H,et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information[J]. Carbon, 2005,43(8):1731-1742.
- [6] DU Y,XIA Y,ZHANG H,et al. Using terahertz time-domain spectroscopical technique to monitor cocrystal formation between piracetam and 2,5-dihydroxybenzoic acid[J]. Spectrochimica Acta-Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013(111):192-195.
- [7] ANDERSEN J,HEIMDAL J,MAHLER D W,et al. Communication:THz absorption spectrum of the CO₂-H₂O complex: observation and assignment of intermolecular van der Waals vibrations[J]. Journal of Chemical Physics, 2014,140(9):720-730.
- [8] FU X,YANG G,SUN J,et al. Vibrational spectra of copper sulfate hydrates investigated with low-temperature Raman spectroscopy and terahertz time domain spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2012,116(27):7314-7317.
- [9] RUGGIERO M T,BARDON T,STRLIC M,et al. The role of terahertz polariton absorption in the characterization of crystalline iron sulfate hydrates[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015,17(14):9326-9334.
- [10] 宁志强,翟玉春,周镛,等. 利用硼泥制备七水硫酸镁的研究[J]. 轻金属, 2007(7):61-63. (NING Zhiqiang,ZHAI Yuchun, ZHOU Di,et al. Study on preparation of magnesium sulfate heptahydrate from boron mud[J]. Light Metal, 2007(7):61-63.)

- [11] 胡庆福. 镁化合物生产与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:357-360. (HU Qingfu. Production and application of magnesium compounds[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004:357-360.)
- [12] 陈肇友,李红霞. 镁资源的综合利用及镁质耐火材料的发展[J]. 耐火材料, 2005(1):6-15. (CHEN Zhaoyou,LI Hongxia. Comprehensive utilization of magnesium resources and development of magnesium refractories[J]. Refractory Material, 2005(1):6-15.)
- [13] 佚名. 七水硫酸镁的热脱水机理[J]. 盐湖科技资料, 1974(Z1):57-65. (Anonymity. Mechanism of thermal dehydration of magnesium sulfate heptahydrate[J]. Salt Lake Science Information, 1974(Z1):57-65.)
- [14] EXTERM V,FATTINGER C,GRISCHKOWSKY D. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor[J]. Optics Letters, 1989,14(20):1128-1130.
- [15] 李政隆,张德海. 基于太赫兹技术对葡萄糖及其同分异构体的研究[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2021,19(1):12-16. (LI Zhenglong,ZHANG Dehai. Discrimination of glucose and its isomers based on terahertz technology[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2021,19(1):12-16.)

作者简介:

陈桂民(1995-), 男, 广西壮族自治区钦州市人, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹技术及功能器件研究.email:378977404@qq.com.

刘欢(1989-), 男, 黑龙江省哈尔滨市人, 讲师, 硕士生导师, 主要研究方向为太赫兹技术及功能器件研究.

樊亚仙(1975-), 女, 内蒙古自治区通辽市人, 博士, 教授, 主要研究方向为太赫兹波导理论与技术、线性与非线性声学.

马静(1991-), 女, 黑龙江哈尔滨市人, 在读博士研究生, 助教, 主要研究方向为太赫兹技术及应用.

陶智勇(1976-), 男, 黑龙江省大庆市人, 博士, 教授, 主要研究方向为太赫兹波导理论与技术、线性与非线性声学.

(上接第 777 页)

- [57] HAO Zhangcheng,DING Wenqi,HONG Wei. Developing low-cost W-band SIW bandpass filters using the commercially available printed-circuit-board technology[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2016,64(6):1775-1786. doi:10.1109/TMTT.2016.2553029.
- [58] XIAO Yu,SHAN Peizhe,ZHAO Yu,et al. Design of a W-band GaAs-based SIW chip filter using higher order mode resonances[J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2019,29(2):104-106. doi:10.1109/LMWC.2018.2890265.
- [59] LIU Yuchen,LI Yang,YANG Linan,et al. Terahertz monolithic integrated cavity filter based on cyclic etched SiC vias[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2020,68(1):311-317. doi:10.1109/TED.2020.3038351.
- [60] JGUIRIM N,PASSERIEUX D,PAROU N,et al. Design and additive microfabrication of a two-pole 287 GHz waveguide bandpass filter[J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2019,30(1):20-22. doi:10.1109/LMWC.2019.2955595.

作者简介:

张沁漪(2000-), 女, 学士, 主要研究方向为电磁场与微波技术.email:zhangqinyi00@126.com.

闫玉涛(1998-), 男, 硕士, 主要研究方向为毫米波太赫兹无源器件.

丁江乔(1987-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为太赫兹固态倍频器、波导器件及系统等.