

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

На правах рукопису

Діденко Юрій Вікторович

УДК 537.226.1, 537.226.3

**МІКРОХВИЛЬОВЕ ПОГЛИНАННЯ  
І ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ  
МАТЕРІАЛІВ**

Спеціальність 05.27.01 – твердотільна електроніка

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Науковий керівник  
Поплавко Юрій Михайлович,  
доктор фізико-математичних  
наук, професор

Київ – 2016

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	3
РОЗДІЛ 1. МЕХАНІЗМИ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВТРАТ У	
ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ .....	10
1.1. Втрати на електропровідність.....	12
1.2. Резонансні механізми поляризації .....	20
1.3. Релаксаційні механізми поляризації .....	29
1.4. Втрати в композитних матеріалах.....	42
Висновки по розділу .....	49
РОЗДІЛ 2. НАДВИСОКОЧАСТОТНІ МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ	
ВТРАТ У ДІЕЛЕКТРИКАХ.....	51
2.1. Надвисокочастотні методи вимірювання параметрів	
діелектричних матеріалів .....	51
2.2. Використання для вимірювань лінії передавання .....	57
2.3. Вимірювання у вільному просторі .....	68
2.4. Використання діелектричного резонатора .....	70
2.5. Метод неоднорідного мікросмушкового резонатора .....	82
Висновки по розділу .....	86
РОЗДІЛ 3. ТЕРМОСТАБІЛЬНІ МІКРОХВИЛЬОВІ ДІЕЛЕКТРИКИ.....	
3.1. Природа термостабільності у діелектриках .....	95
3.1.1. Порівняння механізмів поляризації .....	97
3.1.2. Термостабільна мікрохвильова кераміка .....	112
3.2. Термостабільність параелектриків.....	120
3.3. Вплив іонів рідкісноземельних елементів на рівень втрат і	
термостабільність параелектриків.....	123
Висновки по розділу .....	130
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ.....	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	135

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Діелектричні матеріали застосовують у багатьох електронних приладах і пристроях, які працюють у різних частотних діапазонах. У даний час в електроніці та інформаційних технологіях найбільш інтенсивно використовується гігагерцовий діапазон частот. Мобільна телефонія працює на частотах близьких до 2 ГГц, радары – на частотах 3...40 ГГц. У перспективі місцевий телефонний зв'язок освоїть частотний діапазон близько 60 ГГц, автомобільні радары працюють на частотах порядку 80 ГГц, деякі військові радары використовуються у частотній області близько 100 ГГц. У відповідних пристроях, таких як резонатори, фільтри, лінії передачі, використовують діелектрики з діелектричною проникністю більше 10 і якомога меншим коефіцієнтом втрат. Також у гігагерцовому діапазоні частот діелектрики з підвищеною проникністю і низькими втратами ( $\text{tg } \delta < 0,001$ ) широко використовують як підкладки в інтегральних схемах, що забезпечує мініатюризацію надвисокочастотних схем. Ще одним прикладом застосування мікрохвильових діелектриків є нелінійні параелектричні плівки. Перебудовувані надвисокочастотні параелектричні елементи виготовляють у вигляді тонких плівок, нанесених на діелектричну підкладку, яка має високу теплопровідність (BeO або MgO). Така підкладка запобігає перегріву в мікрохвильовій нелінійній плівці, в якій густина випромінюваної НВЧ енергії може бути достатньо великою.

Розробка нових матеріалів неможлива без фундаментального дослідження їх фізичних властивостей. Дослідження в цьому напрямі ведуться в усьому світі [1 – 10]. У даний час існує багато моделей, які описують різні властивості високочастотних діелектричних матеріалів. Тим не менш, цю область досліджень не можна розглядати як завершену.

В основному діелектрики використовують у мікрохвильовій технології як структурні, захисні та монтажні матеріали, а також як засіб для передачі

НВЧ сигналів і їх перетворення (фільтрація, модуляція, детектування тощо). Тверді діелектричні матеріали зазвичай використовують для виготовлення пасивних НВЧ-компонентів, таких як мікросмужкові лінії, електричні конденсатори, діелектричні резонатори, антени, а також активних елементів (фазообертачів, модуляторів, детекторів). Для створення деяких з вищенаведених пристроїв необхідно використовувати матеріали з високою діелектричною проникністю ( $\epsilon = 20 \dots 200$ ) [11].

Для мікрохвильової мікроелектроніки особливе значення мають матеріали з високою діелектричною сталою, і, як правило, вони мають бути термостабільними й мати мале поглинання на надвисоких частотах. Діелектричні втрати, які характеризують перетворення електричної енергії в теплову, є важливим електрофізичним параметром діелектрика. Величина цих втрат, а також їх залежність від частоти і температури, свідчать про різні особливості механізмів поляризації. Втрати в значній мірі залежать від наявності в діелектрику різних типів домішок. Залежно від концентрації домішок або структурних дефектів у діелектрику, величина втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, у той час як зміна діелектричної проникності може бути відносно невеликою, тобто діелектричні втрати є чутливим індикатором особливостей у структурі діелектрика.

Зазвичай, намагаються використовувати матеріали із якнайменшими втратами. Тим не менш, є і протилежна мета – використання у мікрохвильовому діапазоні діелектриків із якомога більшими втратами – діелектричних поглиначів [12, 13]. Такі матеріали необхідні для екранування електронних пристроїв та їх складових [14]. Екранування є одним з найбільш ефективних методів задоволення сучасних вимог [15, 16], які сформувалися останнім часом до електронних пристроїв [17], а саме: збільшення ступеня інтеграції [18], підвищення надійності та завадостійкості електронних систем, зменшення їх взаємного впливу, підвищення рівня інформаційної безпеки [16, 19], забезпечення екологічності електронного обладнання, у

тому числі шляхом захисту навколишнього середовища від електромагнітного випромінювання.

Однією з необхідних умов якісного екранування є використання нових матеріалів з поліпшеними екрануючими властивостями. Якісно новим і перспективним підходом до вирішення цього завдання є створення матеріалів на основі композитних структур діелектрик–метал, властивостями яких можна керувати шляхом зміни компонентного складу цих структур і технології їх виготовлення [20, 21], що обумовлено особливостями як металевої фази, так і матеріалу матриці. Для підвищення ефективності екрануючих покриттів використовують багат шарові екрануючі покриття на основі композитних матеріалів [22, 23].

Композитні матеріали на основі дрібнодисперсних металевих частинок становлять значний інтерес для експериментальних і теоретичних досліджень [24, 25]. Фізичні властивості таких матеріалів істотно відрізняються від властивостей суцільного середовища з того ж матеріалу. Підбираючи оптимальне співвідношення між компонентами, можна отримати композитні матеріали з бажаними електрофізичними властивостями. У даний час композитні матеріали широко використовують в електронній промисловості, особливо при виробництві гібридних схем. На їх основі виробляють резистивні, ізоляційні, паяльні пасти, захисні покриття, пасти для формування міжз'єднань, струмопровідні клеї тощо. Однак, при створенні таких матеріалів виникає ряд проблем, пов'язаних з незавершеністю комплексних досліджень їх властивостей, відсутністю адекватної моделі таких структур, яка давала б можливість аналізу та прогнозування їх властивостей у НВЧ діапазоні [21, 26].

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Частина досліджень проводилася в рамках виконання держбюджетних науково-дослідних робіт «Наноматеріали для електронних схем високої

інтеграції», № держреєстрації 0109U005499, договір М/232-2009, науковий керівник Якименко Ю. І. та «Розробка і дослідження частотноселективних структур міліметрового діапазону на основі тонких багатомодових діелектричних резонаторів», № держреєстрації 0115U000358, договір 2857-п, науковий керівник Татарчук Д. Д.

**Мета і задачі дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягає у визначенні домінуючих механізмів мікрохвильових діелектричних втрат для встановлення принципів синтезу надвисокочастотних матеріалів із високим значенням діелектричної проникності, малим рівнем втрат і високою термостабільністю.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати ряд задач, а саме:

- удосконалити та пристосувати методи дослідження мікрохвильових діелектричних та композитних матеріалів для розв'язання поставлених задач;
- дослідити мікрохвильові діелектричні втрати з метою виявлення домінуючих механізмів;
- дослідити вплив полярної фази на рівень мікрохвильових діелектричних втрат;
- дослідити вплив складу діелектричних та композитних матеріалів на їх діелектричні властивості та термостабільність;
- встановити принципи синтезу мікрохвильових матеріалів із високим значенням діелектричної проникності, малим рівнем втрат і високою термостабільністю.

**Об'єктом дослідження** є мікрохвильові діелектричні та композитні матеріали.

**Предметом дослідження** є мікрохвильове поглинання у кристалах, кераміці та композитних матеріалах.

**Методика наукових досліджень** включає: діелектричну спектроскопію, аналіз властивостей мікрохвильових матеріалів, методи вирішення математичних задач на ЕОМ, аналітичне і натурне моделювання.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у наступному:

- деталізовано теорію поглинання електромагнітних хвиль у діелектриках стосовно мікрохвильового діапазону;
- теоретично і експериментально показано, що саме «жорсткі» параелектрики можуть бути використані для створення мікрохвильових діелектриків із високою діелектричною проникністю;
- вперше показано, що у барій–лантаноїдних тетратитанатах (БЛТ), які поєднують у собі високу діелектричну проникність, низькі втрати із термостабільністю, парамагнетизм пригнічує параелектричну нестабільність;
- доведено, що діелектричні втрати у мікрохвильових діелектриках із високою діелектричною проникністю обумовлені, головним чином, полярною фазою.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у тому, що:

- розроблено моделі мікрохвильових втрат у керамічних та композитних діелектричних матеріалах, які використовуються для реалізації мікрохвильових діелектриків;
- розроблено рекомендації по вибору та практичному застосуванню мікрохвильових діелектричних матеріалів для різних частотних діапазонів;
- розроблено комплекс алгоритмів і машинних програм розрахунку мікрохвильових характеристик діелектричних матеріалів, які необхідні для практичного впровадження діелектриків;
- розроблено новий спосіб вимірювання мікрохвильових втрат у діелектричних і композитних матеріалах на основі мікросмужкового резонатора, який використовується для оперативної оцінки якості діелектричних, композитних та напівпровідникових структур. Також даний

спосіб вимірювання рекомендується для досліджень матеріалів у разі необхідності прикладання до зразків електричної напруги.

Моделі, а також чисельні й експериментальні результати дослідження, отримані при виконанні дисертаційної роботи, можуть бути використані для подальших досліджень властивостей мікрохвильових діелектричних матеріалів.

Результати проведених досліджень використовуються у навчальному процесі НТУУ «КПІ» під час викладання курсів «Фізика діелектриків» та «Мікроелектроніка надвисоких частот» під час підготовки бакалаврів електроніки за спеціалізацією «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої».

**Особистий внесок здобувача.** У дисертаційній роботі автором узагальнені й продовжені багаторічні дослідження мікрохвильових діелектриків, що виконувались на кафедрі мікроелектроніки НТУУ «КПІ» за участю здобувача особисто. Автором дисертації планувалися та проводилися експериментальні дослідження властивостей зразків композитних матеріалів та оброблялися результати досліджень. Також здобувач проводив аналіз механізмів мікрохвильових діелектричних втрат та термостабільності у параелектричних матеріалах. Автором дисертації опубліковано матеріали дослідження в профільних періодичних виданнях, основні наукові результати були повідомлені та обговорені на конференціях. Алгоритми та машинні програми були розроблені спільно із доц. Д. Д. Татарчуком. Інтерпретацію отриманих експериментальних результатів, формулювання основних положень і висновків проведено спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на наукових семінарах кафедри мікроелектроніки НТУУ «КПІ» та конференціях:

- Науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки» (Київ, Україна, 2010);



- 20-а та 22-а Міжнародна Кримська конференція «НВЧ–техніка та телекомунікаційні технології» (Севастополь, Україна, 2010, 2012);
- VI, VII, VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні інформаційно-комунікаційні технології» (COMINFO) (Ялта – Лівадія, Україна, 2010, 2011, 2012);
- International Conference «System Analysis and Information Technologies» (SAIT 2011) (Kyiv, Ukraine, 2011);
- IV Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених «Електроніка–2011» (Київ, Україна, 2011);
- 32nd, 33rd, 34th, 35th International Science Conference «Electronics and Nanotechnology» (ELNANO) (Kyiv, Ukraine, 2012, 2013, 2014, 2015);
- 36-th International Spring Seminar on Electronics Technology «Automotive Electronics» (Alba Iulia, Romania, 2013);
- XIII Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики–2014) (Санкт-Петербург, Россия, 2014);
- XIV International Young Scientists' Conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2014);
- 20th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications (MIKON–2014) (Gdansk, Poland, 2014).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладено у 23 наукових публікаціях, з них: 10 статей у наукових фахових виданнях України (8 – у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз), 12 – у матеріалах конференцій, 1 патент на корисну модель.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 154 сторінки. Робота включає 65 рисунків, 16 таблиць, список використаних джерел зі 153 найменувань на 20 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### МЕХАНІЗМИ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВТРАТ У ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії на теплову – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Величина цих втрат, а також їх залежність від частоти і температури свідчать про ті або інші особливості механізму поляризації. Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються залежно від наявності в діелектрику різних домішок. У твердих діелектриках, залежно від концентрації домішок або структурних дефектів, величина діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, тоді як обумовлене дефектами структури змінювання величини  $\varepsilon$  може бути порівняно невеликим.

Існують три основні параметри, які характеризують втрати в діелектриках [27, 28]: потужність розсіяння енергії  $p$ , коефіцієнт втрат  $\varepsilon''$  і тангенс кута діелектричних втрат  $\operatorname{tg} \delta$ :  $p = \sigma E^2$ ,  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ,  $\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ , де  $\sigma$  – питома провідність,  $\varepsilon^*$  – комплексна діелектрична проникність, яка складається з реальної ( $\varepsilon'$ ) і уявної ( $\varepsilon''$ ) частин. Величина втрат, а також їх залежність від частоти і температури вказують на деякі особливості механізму поляризації.

Механізми діелектричних втрат дуже різні. В одному випадку частотна дисперсія діелектричної проникності має резонансний характер і має як максимум, так і мінімум у залежності  $\varepsilon'(\omega)$  (рис. 1.1, крива 2'). Інший механізм має релаксаційний характер дисперсії, що характеризується поступовим зниженням  $\varepsilon'(\omega)$  (рис. 1.1, крива 1'). Однак в обох випадках коефіцієнт втрат  $\varepsilon''(\omega)$  характеризується максимумом, який є розмитим у разі релаксації (рис. 1.1, крива 1''), і різким для резонансного спектру (рис. 1.1,

крива 2''). Зазвичай, у гігагерцовому діапазоні частот спостерігаються тільки «хвости» дисперсійних залежностей для цих механізмів. Проте в деяких сегнетоелектричних матеріалах діелектрична дисперсія релаксаційного або резонансного типу має місце виключно у мікрохвильовому діапазоні.

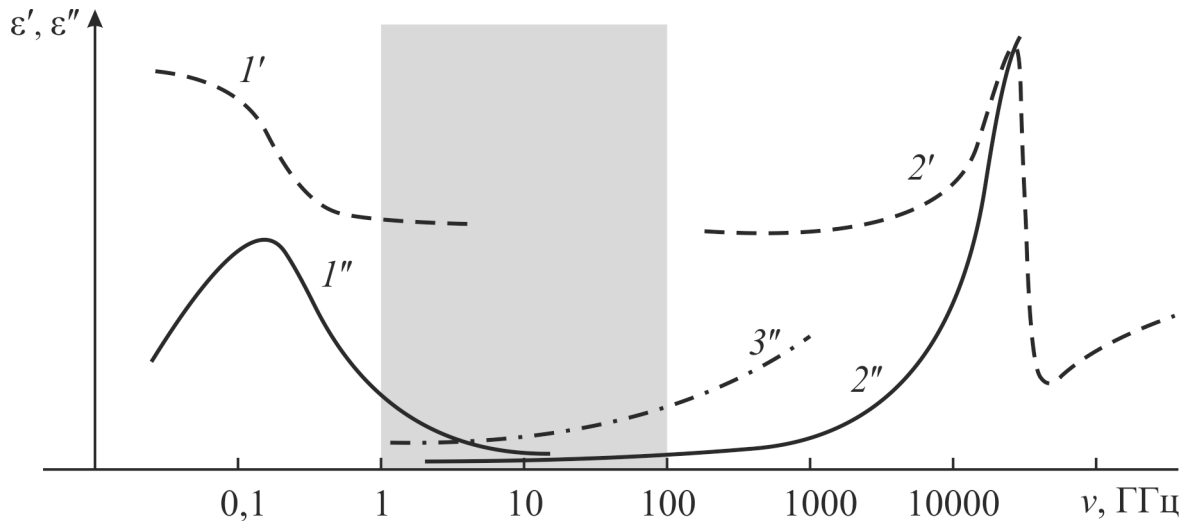


Рис. 1.1. Типові релаксаційний (1) і резонансний (2) діелектричні спектри, де  $\varepsilon'(\omega)$  – криві 1' і 2', а  $\varepsilon''(\omega)$  позначена кривими 1'' і 2''. Гігагерцовий діапазон затемнений, а крива 3'' показує втрати полярної фази

У гігагерцовій області частот тільки швидкі механізми діелектричної поляризації можуть визначати діелектричну проникність, а саме, пружне зміщення електронних орбіталей (оптична поляризація) і взаємне пружне зміщення іонних підґраток (далека інфрачервона поляризація). Динамічні властивості обох швидких механізмів поляризації описуються моделлю осцилятора Лорентца.

Проте, на додаток до моделі осцилятора (рис. 1.1, крива 2''), діелектричні НВЧ втрати можуть бути наслідком ряду порівняно повільних механізмів релаксаційної поляризації, що описуються Дебаївською моделлю релаксації, рис. 1.1, крива 1''. Усі ці механізми роблять певний внесок у електропровідність.

Мікроскопічним джерелом втрат може бути як провідність, так і ангармонізм у механізмах поляризації. Як правило, вплив провідності на НВЧ мінімальний. Головною причиною ангармонізму в кристалічних діелектриках є асиметрія в розподілі електронної щільності уздовж атомних зв'язків. Це обумовлено відмінностями в електронегативності атомів. Іноді відмінність в електронегативності атомів може бути великою. Атом з більшою електронегативністю сильніше притягує електрон, тому його заряд стає більше негативним. Атом з меншою електронегативністю набуває, відповідно, збільшеного позитивного заряду. Разом ці атоми створюють негармонійний полярний зв'язок.

Діелектричні втрати на НВЧ можуть бути наслідком [29]:

- 1) електропровідності ( $\sigma$ );
- 2) повільних релаксаційних механізмів поляризації (електронних дефектів, іонних дефектів, різних диполів тощо), які описуються Дебаївською моделлю релаксації (рис. 1.1, крива 1'');
- 3) наявності різних видів релаксаторів, що приводять до частотного розсіяння діелектричного спектру, яке описується моделлю Коул–Коула;
- 4) наявності швидких резонансних механізмів діелектричної поляризації (оптичною і далекою інфрачервоною поляризацій), які описуються осциляторною моделлю Лорентца;
- 5) наявності високочастотного «полярного» механізму втрат у нецентросиметричних матеріалах (рис. 1.1, крива 3'').

### **1.1. Втрати на електропровідність**

У діелектриках тільки невелика частина електричного заряду (вільні носії) робить внесок у провідність, тоді як поляризація є результатом зміщення (розділення) практично усіх зарядів, які існують у діелектрику. Чітка відмінність між електропровідністю і поляризацією можлива тільки за

сталого електричного поля. У змінному електричному полі різниця між цими процесами умовна.

У разі електронної провідності заряд переноситься негативно зарядженими електронами і позитивно зарядженими електронними вакансіями (дірками). Для деяких діелектриків і напівпровідників також можливий поляронний тип перенесення заряду, коли електрони або дірки тісно пов'язані з кристалічною ґраткою і, отже, мають відносно низьку рухливість. Типовим для діелектриків є іонне перенесення заряду – потік позитивно заряджених катіонів, негативно заряджених аніонів або заряджених іонних вакансій обох знаків.

Інерційність усіх згаданих процесів сильно відрізняється і тому провідність діелектрика може мати досить складну частотну залежність. На рис. 1.2 показана типова для діелектриків частотна залежність провідності в порівнянні з найпростішим випадком  $\sigma(\omega)$  для напівпровідника [30]. Швидка електронна провідність у напівпровідниках не залежить від частоти аж до гігагерцового діапазону. В цьому випадку дисперсія  $\sigma(\omega)$  очікується, тільки в терагерцовому діапазоні.

Як правило, перенесення заряду через діелектрик (провідність) і розділення зарядів у діелектрику можна розрізнити тільки за сталої напруги. За змінної напруги, особливо при підвищенні частоти, обидва ці «механізми переміщення зарядів» змішуються. Річ у тому, що повільний механізм розділення зарядів не встигає завершитися до зміни полярності напруги. Аналогічно, носії, які забезпечують провідність, при зміні полярності напруги примусово міняють напрям свого руху на протилежний. Тому у разі змінної напруги можна виділити «активну складову струму» (що відповідає провідності  $\sigma'(\omega)$ ) і «реактивну частину струму» (що відповідає поляризації:  $\epsilon''(\omega)$  або  $\sigma''(\omega)$ ). У результаті, це дозволяє ввести концепцію комплексної провідності  $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega)$  по аналогії із комплексною діелектричною проникністю  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ . Обидва ці представлення еквівалентні.

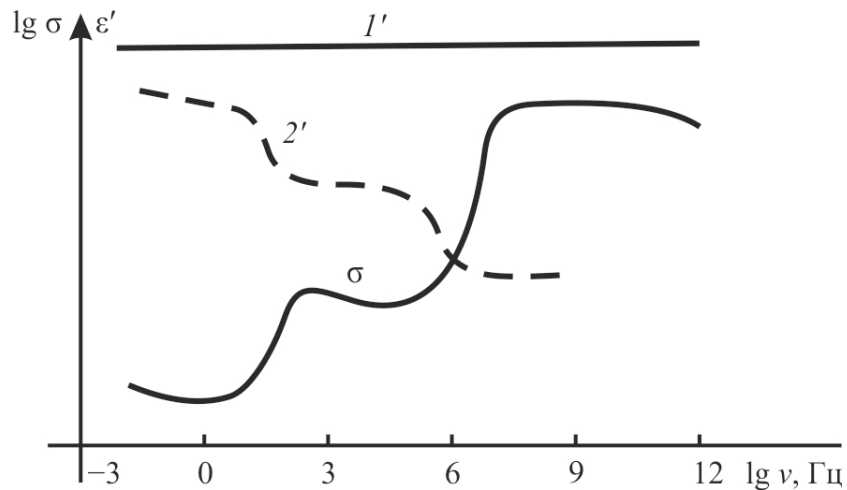


Рис. 1.2. Частотна залежність провідності та діелектричної проникності:

$1'$  – швидка електронна провідність;

$2'$  – дисперсія діелектричної проникності за міграційного та релаксаційного механізму;

$\sigma$  – внесок у провідність від запізнювальних міграційної та релаксаційної поляризацій

Саме тому запізнювання поляризації, тобто дисперсія  $\epsilon^*(\omega)$ , коли  $\epsilon'$  зменшується із частотою (рис. 1.2, крива  $2'$ ), робить внесок в ефективну провідність (рис. 1.2, крива  $\sigma$ ).

У частотному діапазоні ( $10^{-2} \dots 10^7$  Гц) у багатьох діелектриках (і деяких напівпровідниках) провідність  $\sigma(\omega)$  збільшується за степеневим законом, встановленим А. Іончером [31]:  $\sigma \sim \omega^n$ , де  $0,7 < n < 1$  (рис. 1.3). Така залежність типова для багатьох механізмів локального переміщення заряджених частинок в електричному полі. Іони й полярони у процесі «стрибкового» переміщення між локалізованими станами, диполі у процесі обертальних коливань між положеннями рівноваги розділеними потенціальними бар'єрами, а також інші заряджені частинки і комплекси під дією електричного поля можуть обмежено переміщатися у діелектрику. Термоактивоване переміщення заряджених частинок під дією зовнішнього електричного поля між потенціальними мінімумами обмеженими

потенціальними бар'єрами приводить як до провідності, так і до поляризації. На низьких частотах ( $\omega \rightarrow 0$ ) переважає поляризація. Зі збільшенням частоти це переміщення стає все більш обмеженим, тобто деякі із заряджених частинок не встигають за чверть періоду прикладеної напруги дістатися до місця локалізації і, безперервно йдучи за зміною електричного поля, роблять внесок у провідність.

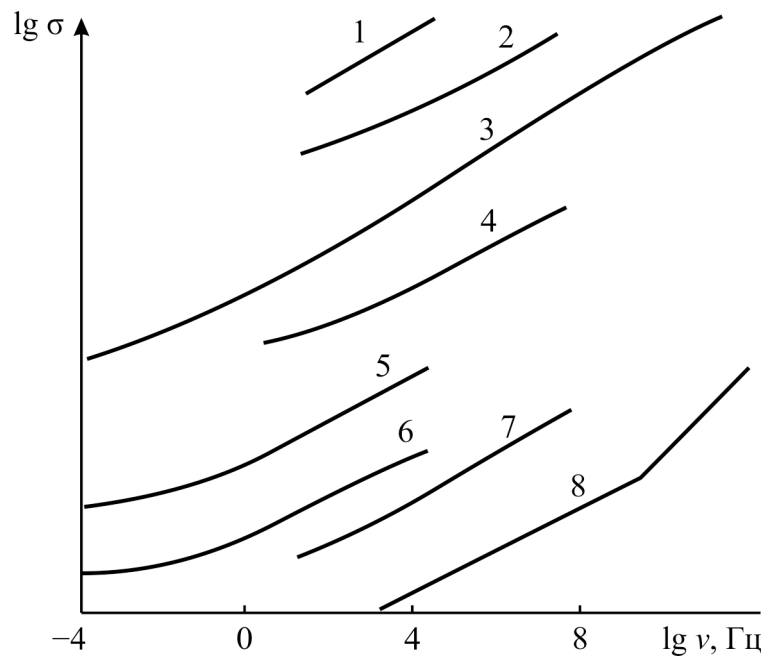


Рис. 1.3. Частотна залежність провідності деяких діелектриків за різних механізмів провідності та температур (по А. Іончеру):

- 1 – ковалентний кристал кремнію за 4,2 К, провідність якого обумовлена «стрибками» електронів;
- 2 – іонний кристал  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 77 К;
- 3 – молекулярний кристал антрацену, 300 К;
- 4 – фосфатне скло  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-FeO-CaO}$ , 300 К;
- 5 – моноокисел кремнію, 300 К;
- 6 – тонкі плівки стеаринової кислоти, 300 К;
- 7 – аморфний селен, 300 К;
- 8 – аморфний  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 300 К

Залежності параметрів діелектрика від частоти і температури наведені на рис. 1.4. Діелектрична проникність, зумовлена в даному випадку виключно «швидкими» процесами поляризації, не залежить від частоти і мало змінюється з температурою. Параметри  $\operatorname{tg} \delta$  і  $\varepsilon''$  зменшуються з частотою, але потужність втрат залишається незмінною, поки не почнуть з'являтися ознаки інерційності носіїв заряду (для електронів ця інерційність дуже мала, але у разі іонів і, особливо, моліонів запізнювання може проявлятися на частотах  $10^6 \dots 10^{10}$  Гц).

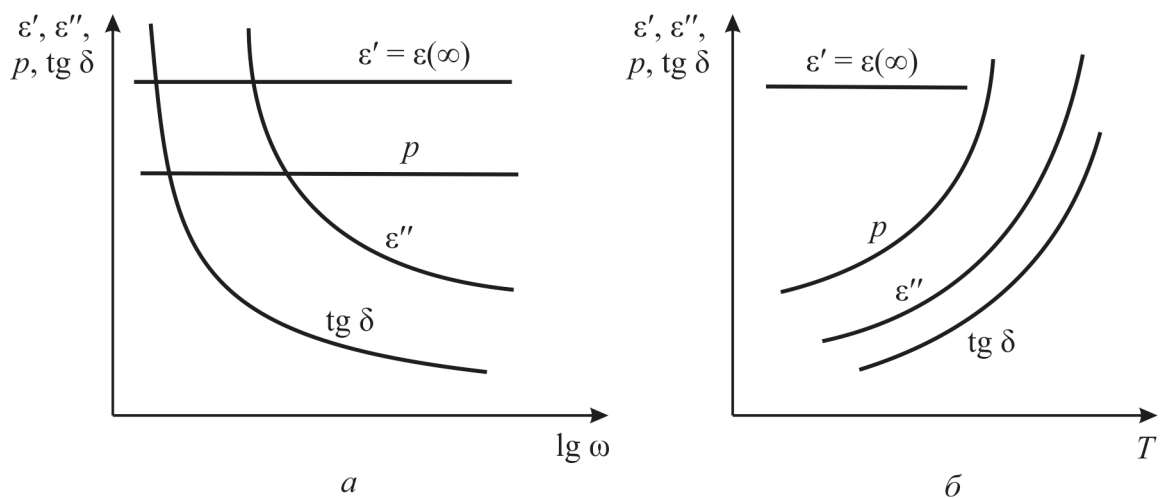


Рис. 1.4. Частотна (а) і температурна (б) залежності основних параметрів діелектрика, в якому переважають втрати провідності

Температурна залежність  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\varepsilon''$  і  $p$  характеризується експоненціальним зростанням, обумовленим збільшенням провідності. Отже, електропровідність робить значний внесок в  $\operatorname{tg} \delta$  і  $\varepsilon''$  за високих температур і низьких частот. За низьких температур і високих частот впливом електропровідності на електричні властивості діелектриків зазвичай можна нехтувати.

У діапазоні НВЧ провідність зазвичай чинить мінімальний вплив на втрати в діелектриках, але може бути значимою у напівпровідниках. На надвисоких частотах  $\operatorname{tg} \delta$  напівпровідників, який обумовлений головним чином їх провідністю, зазвичай стає настільки низьким, що ці кристали



можуть використовуватися як діелектрики. У разі електронної провідності заряд переноситься негативно зарядженими електронами і позитивно зарядженими дірками. У цьому випадку  $\sigma$  не залежить від частоти включаючи терагерцовий діапазон через високу рухливість електронів. У напівпровідниках провідність можна вважати сталою в усьому діапазоні частот (у тому числі НВЧ). Для деяких діелектриків і напівпровідників можливий також поляронний тип перенесення заряду. Для діелектриків типовим є також іонне перенесення заряду. Провідність впливає на втрати як:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon' \omega}. \quad (1.1)$$

Таким чином, тангенс кута діелектричних втрат, а також коефіцієнт втрат  $\varepsilon'' = \sigma/(\varepsilon_0 \omega)$ , зменшуються з частотою (рис. 1.5).

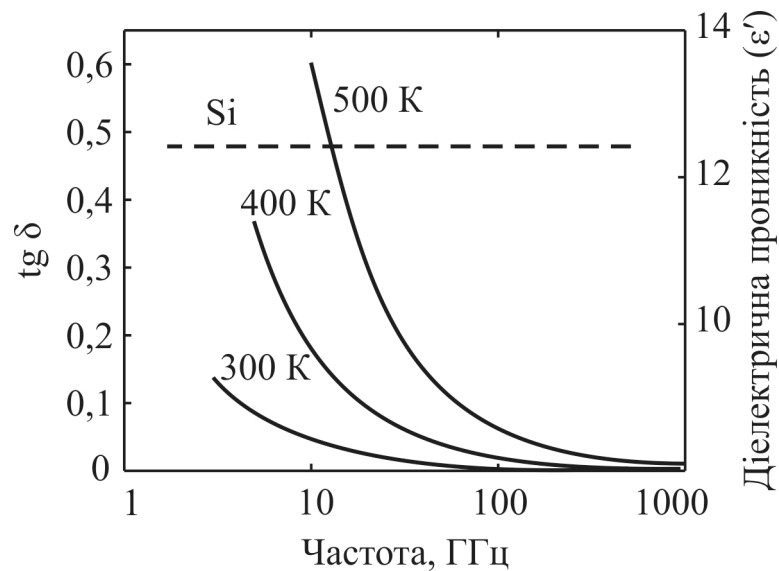


Рис. 1.5. Частотна залежність НВЧ втрат  $\operatorname{tg} \delta$  (суцільні лінії) і діелектричної проникності  $\varepsilon'$  (пунктирна лінія) для високоомного кремнію у гігагерцовому діапазоні довжин хвиль [28, 32]

Згідно з рівнянням (1.1), тангенс кута втрат, обумовлений провідністю, має лінійно зменшуватися зі збільшенням частоти (рис. 1.6). Проте, такий

характер залежності справедливий для втрат у кремнії за температур 400 К і вище, коли електронна провідність не залежить від частоти (рис. 1.7). За температури 300 К у терагерцовому діапазоні довжин хвиль спостерігається дисперсія провідності через зниження рухливості електронів, що приводить до відхилення частотної залежності тангенса кута втрат від лінійного виду (рис. 1.6, пунктирна лінія) [33].

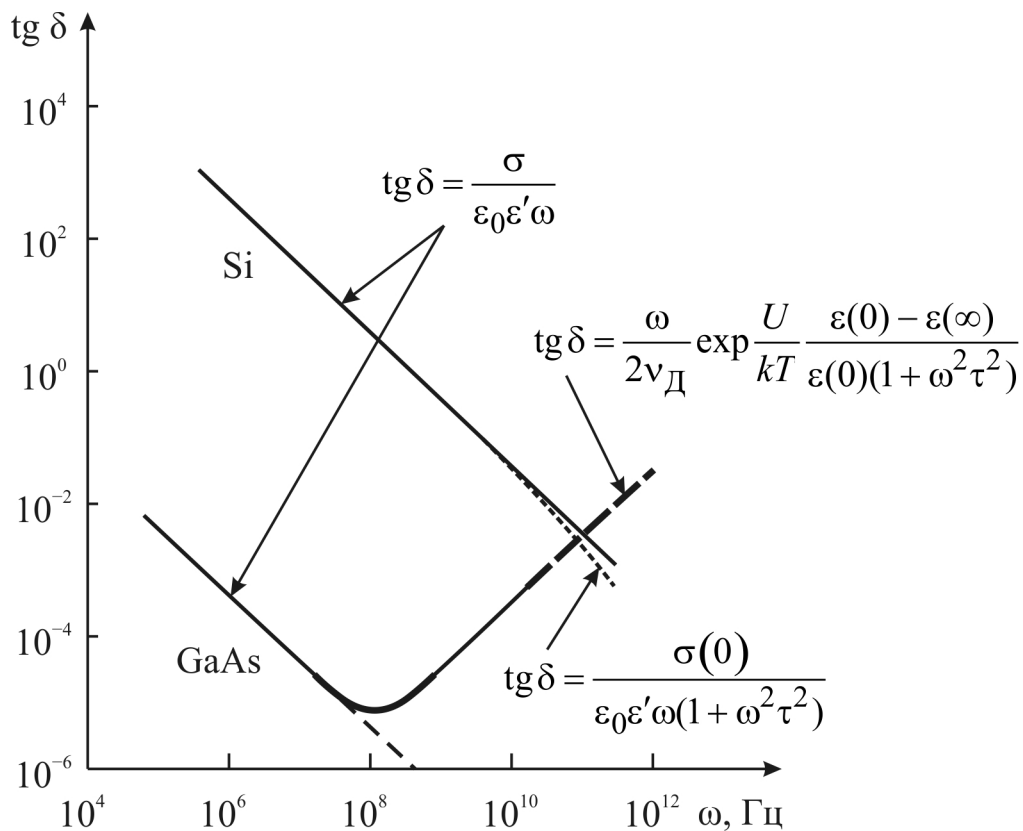


Рис. 1.6. Частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат у кремнії та арсеніді галію

Провідність, яка на НВЧ являє собою перенесення заряду швидкими носіями (в основному, електронами), обумовлює втрати, сильно залежні від температури:

$$\operatorname{tg} \delta(\omega, T) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon \omega} \approx \frac{\sigma_0 \exp[a(T - T_0)]}{\varepsilon_0 \varepsilon \omega}, \quad (1.2)$$

де  $\sigma_0$  – питома провідність за певної температури  $T_0$ ,

$\epsilon_0$  – електрична константа,

$\epsilon$  – незалежна від частоти діелектрична проникність,

$a$  – специфічний параметр для даного напівпровідника.

Ця залежність ілюструється на прикладі високоомного кремнію, який на міліметрових хвилях подібний до діелектрика (рис. 1.8).

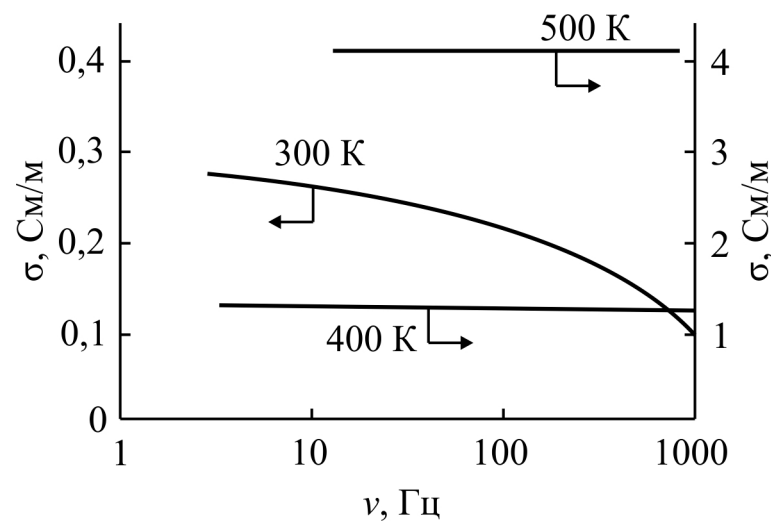


Рис. 1.7. Частотна залежність провідності кремнію за різних температур [34]

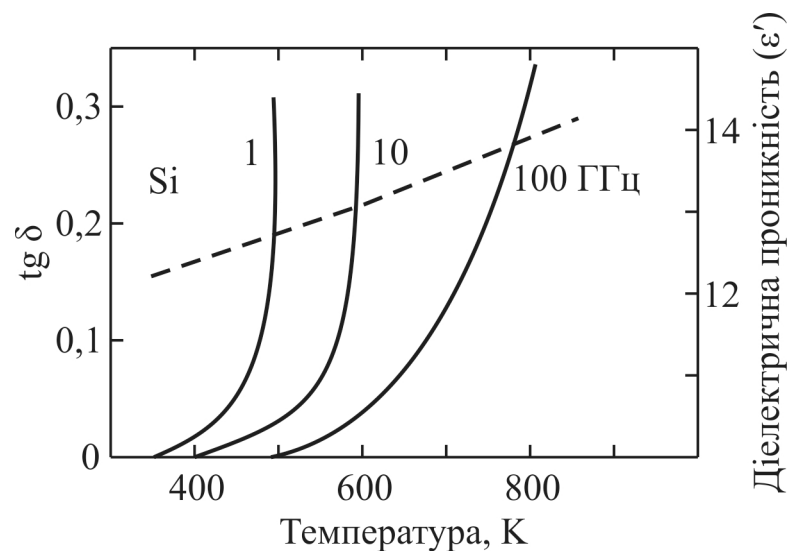


Рис. 1.8. Температурна залежність НВЧ втрат  $\text{tg } \delta$  (суцільні лінії) і діелектричної проникності  $\epsilon'$  (пунктирна лінія) для високоомного кремнію у гігагерцовому діапазоні довжин хвиль [28, 32]

Тангенс кута втрат, обумовлений провідністю, експоненціально зростає з температурою, але лінійно зменшується з частотою, що добре узгоджується з рівнянням (1.2). Таким чином, внесок провідності у втрати може бути істотним тільки за достатньо високих температур.

## 1.2. Резонансні механізми поляризації

У разі, якщо електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони в кристалі або жорстко пов'язані диполі, виникає повертальна сила, яка пропорційна зміщенню частинок з рівноважного положення. Частинки, які відхилилися від рівноваги, можуть здійснювати коливання навколо нового рівноважного стану. Тому динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням гармонійного осцилятора, де діелектричні втрати враховуються введенням коефіцієнта загасання.

Для високочастотних іонних діелектриків вирішальну роль відіграє іонна поляризація зміщення. До таких діелектриків відносяться лужно-галоїдні кристали і більшість оксидів, у тому числі параелектрики, п'єзоелектрики, сегнетоелектрики й піроелектрики, а також напівпровідники груп  $A^{III}B^V$  і  $A^{II}B^{VI}$ . Іонний механізм поляризації є достатньо швидким (час встановлення  $\sim 10^{-13}$  с), що більше, ніж час встановлення електронної поляризації ( $\sim 10^{-16}$  с), але все ще значно менше, ніж час релаксації теплової ( $\sim 10^{-6}$  с) і міграційної поляризації ( $\sim 10^{-1}$  с). Діелектрична дисперсія для іонної поляризації повинна відбуватися в далекому інфрачервоному діапазоні частот, таким чином, у гігагерцовій області іонна поляризація повністю встановлюється. Проте, низькочастотний «хвіст» від максимуму втрат з далекої інфрачервоної області можна спостерігати на НВЧ, особливо у разі діелектриків з високим  $\epsilon$ , у яких частотна дисперсія  $\omega_{TO}$  значно менша, ніж у інших іонних кристалів.

Дисперсія комплексної діелектричної проникності у разі іонної поляризації зміщення описується рівнянням Лорентца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}, \quad (1.3)$$

де  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$  – частота осцилятора, яка еквівалентна частоті поперечної оптичної фононної моди  $\omega_{TO}$ ,

$c$  – пружна стала,

$m$  – маса заряду  $q$ , що коливається,

$\Gamma = \lambda/\omega_0$  – відносний коефіцієнт загасання,

$\lambda$  – константа «тертя», що виникає при розсіянні,

$\varepsilon(0)$  – діелектрична проникність на частоті значно нижчій за резонансну, коли  $\omega/\omega_{TO} \ll 1$  (НВЧ діелектрична проникність  $\varepsilon_{mw}$ ),

$\varepsilon(\infty)$  – діелектрична проникність на частоті значно вищій за резонансну, коли  $\omega/\omega_{TO} \gg 1$  (оптична діелектрична проникність  $\varepsilon_{opt}$ ).

Значення коефіцієнта втрат  $\varepsilon''(\omega)$  завжди додатне, тоді як значення  $\varepsilon'$  може бути як додатним, так і від'ємним. За низької частоти (при  $\omega \ll \omega_0$ ) як  $\varepsilon'$ , так і  $\varepsilon''$  збільшуються з ростом частоти і в околі  $\omega \approx \omega_0$  мають максимум. При подальшому підвищенні частоти залежності  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  різні. Після досягнення свого максимального значення величина  $\varepsilon'$  різко знижується і за частоти  $\omega = \omega_2$  досягає мінімального значення (рис. 1.9, а). Потім  $\varepsilon'(\omega)$  знову зростає з частотою, і за достатньо високої частоти ( $\omega \rightarrow \infty$ ) досягає насичення:  $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon(\infty)$ . Для пружної іонної поляризації кристалів величина  $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{opt}$ , тобто є оптичним внеском електронної поляризації [35].

Для частот, які визначають положення максимуму й мінімуму  $\varepsilon'(\omega)$ , може бути отримана формула  $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$ . Коли загасання мале ( $\Gamma \ll 1$ ), справедливе наближення  $\omega_{1,2} = \omega_0(1 \pm \Gamma/2)$ . Максимальні й мінімальні значення діелектричної проникності за частот  $\omega_1$  і  $\omega_2$  відповідно дорівнюють

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 - \Gamma) \cdot \Gamma}, \quad \varepsilon_{\min} = \varepsilon(\infty) - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 + \Gamma) \cdot \Gamma}.$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації  $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  перетворюється на нуль, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора  $\omega_0$ . На рис. 1.9, б ця частота позначена  $\omega_3 = \omega_0$ . Може виявитися, що у деякому діапазоні частот  $\omega_4 < \omega < \omega_5$   $\varepsilon'(\omega) < 0$ ; цьому сприяють велика діелектрична сила осцилятора й мале загасання коливань.

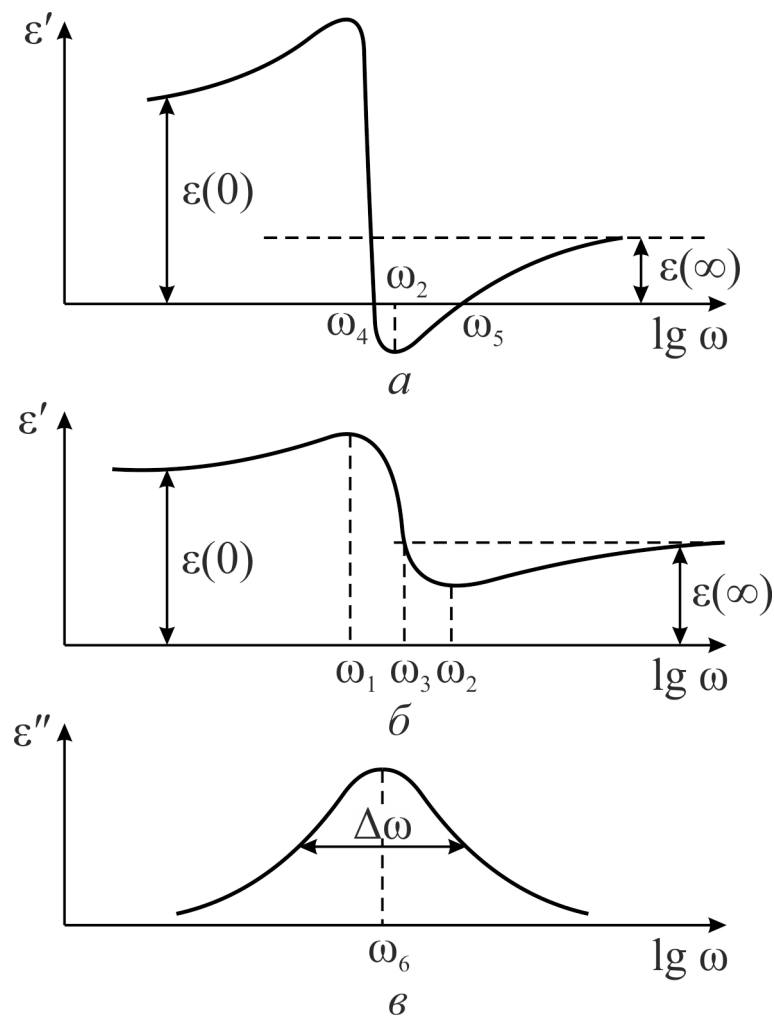


Рис. 1.9. Частотна залежність  $\varepsilon'$  при різних загасаннях (а, б) і коефіцієнта втрат  $\varepsilon''$  (в) для діелектрика з резонансною поляризацією при різних параметрах еквівалентного осцилятора [35]

На частотній залежності  $\varepsilon''$ , як видно на рис. 1.9, в, спостерігається максимум за частоти  $\omega_6$  в околі резонансної дисперсії. Якщо загасання дуже мале, то  $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$ . Напівширина спектральної лінії поглинання визначається за різницею частот на рівні  $\varepsilon''/2$ . За невеликого загасання  $\varepsilon_{\max} \approx [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] / \Gamma$  і ця напівширина визначається відносним загасанням:  $\Delta\omega/\omega = \Gamma$ . Спектральні дослідження, як правило, дають частотну залежність коефіцієнта втрат  $\varepsilon''(\omega)$ . Частота  $\omega_6$ , за якої має місце цей максимум, і напівширина кривої  $\varepsilon''(\omega)$  дають змогу визначити основні параметри  $\omega_0$  і  $\Gamma$  осциляторної моделі дисперсії. Але наведені співвідношення справедливі тільки за  $\Gamma \ll 1$ .

Тангенс кута діелектричних втрат у разі резонансної поляризації не є зручною характеристикою, оскільки при зміні знаку  $\varepsilon'(\omega)$  він також міняє знак, а в точках нулів цієї функції  $\operatorname{tg} \delta$  перетворюється у нескінченність. Тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії  $\varepsilon$  прийнято описувати коефіцієнтом втрат  $\varepsilon''(\omega)$ . Проте у разі дослідження діелектричних втрат далеко від резонансної дисперсії (у разі, коли  $\omega \ll \omega_0$ ) параметр  $\operatorname{tg} \delta$  може бути зручним для опису втрат.

У величину  $\operatorname{tg} \delta$  роблять внесок різні процеси розсіяння; врахування цих внесків є важливим при дослідженні й розробці НВЧ діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої частоти діє на розташовані по сусідству іони (позитивні та негативні). Ці іони зміщуються у протилежних напрямках, і таким чином відбувається збудження поперечних оптичних (поляризаційних) коливань. Розсіяння енергії цих коливань обумовлене різними механізмами.

Передусім, до втрат приводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надмірні іони в кристалі, а також границі зерен-кристалітів). Перераховані дефекти й інші малорухомі («статичні») деформації ґратки приводять до так званої двохфононої взаємодії – розсіянню оптичних фононів на статичних полях деформацій.

Це – основний механізм НВЧ втрат у реальних іонних кристалах, які містять структурні дефекти. Проте це далеко не єдиний механізм високочастотних втрат: діелектричне поглинання можливе й в ідеальних кристалах за рахунок різних фонон-фононних взаємодій. Ці взаємодії обумовлені ангармонізмом коливань кристалічної ґратки. Залежно від конкретної структури кристала, від його симетрії і температури можуть переважати трьохфононні або чотирьохфононні процеси.

Трьохфононні взаємодії виникають при «кубічному ангармонізмі» коливань. При цьому два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливань – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фононів розпадається на два акустичних. Зазвичай поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до однієї поляризаційної гілки.

Рівняння (1.3) дозволяє знайти внесок у коефіцієнт втрат і тангенс кута втрат від резонансної іонної поляризації (її НВЧ «хвіст» нижче за резонансну частоту):

$$\varepsilon''(\omega) = \Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]}{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}, \quad (1.4)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} = \Gamma \frac{\omega}{\omega_{TO}} \frac{\varepsilon_{mic} - \varepsilon_{opt}}{\varepsilon_{mic}}. \quad (1.5)$$

Видно, що втрати лінійно збільшуються з ростом частоти, і стають максимальними при наближенні  $\omega$  до  $\omega_{TO}$ . Саме цей випадок є типовим для діелектриків з високим  $\varepsilon$ . На рис. 1.10 показаний вплив ґраткового загасання на втрати у гігагерцовому діапазоні частот.



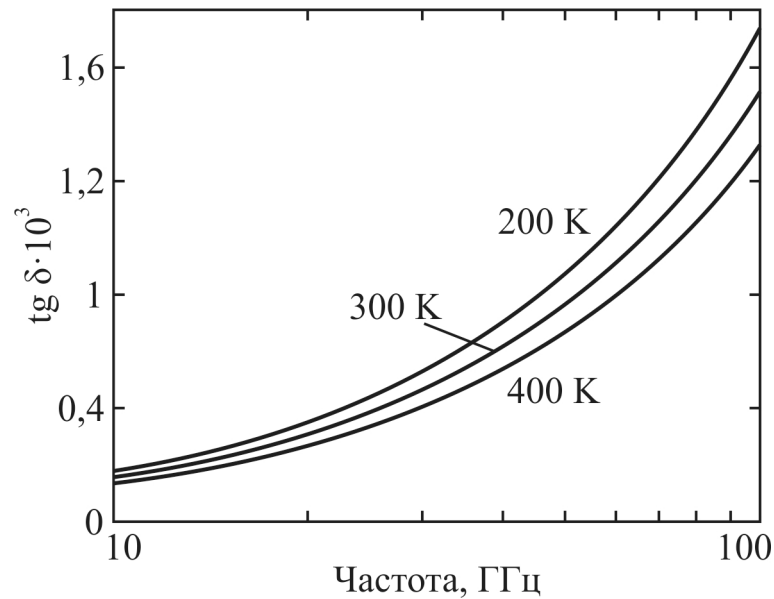


Рис. 1.10. Частотна залежність тангенса кута втрат: низькочастотний «хвіст» від максимуму ґраткових втрат для кристала рутилу [28, 32]

Відповідно до (1.4), можна отримати рівняння для ефективної провідності, обумовленої осциляторними втратами:

$$\sigma(\omega) = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega_0 \varepsilon_0}{\Gamma} \frac{\Gamma^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}.$$

На рис. 1.11 показана частотна залежність нормованої провідності для різних коефіцієнтів  $\Gamma$  [30]. Очевидно, що значення  $\sigma$  визначатиметься значеннями коефіцієнта загасання  $\Gamma$  і діелектричної сили осцилятора  $[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]$ .

Варто також відмітити, що ефективна провідність  $\sigma(\omega)$  має максимум точно на резонансній частоті  $\omega_{TO} = \omega_0$  і положення цього максимуму не залежить від коефіцієнта загасання  $\Gamma$ . Навпаки, максимуми інших резонансних характеристик осцилятора, наприклад,  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$ , сильно залежать

від коефіцієнта загасання. Ось чому залежність  $\sigma(\omega)$  є кращим способом встановлення відповідності між експериментальними даними і їх теоретичною інтерпретацією.

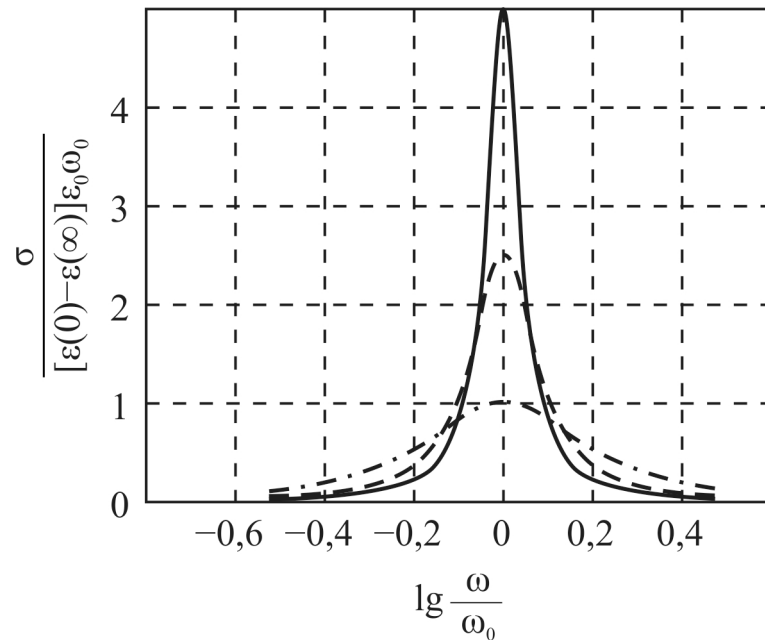


Рис. 1.11. Типова частотна залежність провідності обумовленої осцилятором Лорентца:

$\Gamma = 0,2$  (суцільна лінія);

$\Gamma = 0,4$  (пунктирна лінія);

$\Gamma = 1$  (штрих-пунктирна лінія)

Параелектрики мають особливу температурну залежність діелектричної проникності, що описується законом Кюрі–Вейсса:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_i + \frac{C}{(T - \theta)},$$

де  $C \approx 10^4 \dots 10^5$  – стала Кюрі–Вейсса,

$\theta$  – температура Кюрі–Вейсса,

$\varepsilon_i$  описує оптичний та інші дуже високочастотні внески в проникність.

У таких кристалах за критичної температури відбувається фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан.

Дисперсія  $\epsilon$ , яка обумовлена пружним зміщенням іонної ґратки, зазвичай спостерігається у кристалах на частотах близько  $10^{13}$  Гц, але у деяких сегнетоелектриках в околі фазового переходу частота «м'якої моди» ґраткових коливань може знижуватися і до  $10^{11}$  Гц.

Поблизу фазового переходу температурна залежність частоти «м'якої моди» визначається співвідношенням В. Кокрена:  $\omega_{TO} = A\sqrt{T - \theta}$ , де  $A$  – температурний коефіцієнт частоти.

Загасання ґраткової моди слабо залежить від температури:  $\gamma = \Gamma\omega_{TO} = \gamma_0 + aT + bT^2$ . Тут,  $\gamma_0$  описує двохфононне поглинання, параметри  $a$  і  $b$  описують механізми трьох- і чотирьохфононного поглинання. Поблизу фазового переходу порівняно слабкою температурною залежністю  $\gamma$  можна нехтувати.

Температурно-частотна залежність діелектричної сталої сегнетоелектриків з фазовим переходом типу зміщення характеризується наступним виразом:

$$\epsilon^*(\omega, T) = \epsilon_\infty + \frac{C}{T - \theta} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.6)$$

де  $\epsilon(\infty)$  – діелектрична проникність на дуже високих частотах,

$C$  – стала Кюрі–Вейсса,

$\theta$  – температура Кюрі–Вейсса.

З формули (1.6), з урахуванням співвідношення В. Кокрена, можна отримати вирази для обчислення дійсної і уявної (коефіцієнт втрат) частин діелектричної проникності:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{C}{T-\theta} \frac{\omega_{TO}^2 (\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \varepsilon(\infty) + \frac{C}{T-\theta} \frac{A^2 (T-\theta) [A^2 (T-\theta) - \omega^2]}{[A^2 (T-\theta) - \omega^2]^2 + \gamma^2 \omega^2} = \\ &= \varepsilon(\infty) + CA^2 \frac{A^2 (T-\theta) - \omega^2}{[A^2 (T-\theta) - \omega^2]^2 + \gamma^2 \omega^2};\end{aligned}$$

аналогічно

$$\varepsilon'' = CA^2 \frac{\gamma \omega}{[A^2 (T-\theta) - \omega^2]^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$

Отже, вираз для тангенса кута діелектричних втрат має вигляд:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{CA^2 \gamma \omega}{[A^2 (T-\theta) - \omega^2] \left\{ \varepsilon(\infty) [A^2 (T-\theta) - \omega^2] + CA^2 \right\} + \varepsilon(\infty) \gamma^2 \omega^2}.$$

На рис. 1.12 показані частотна (а) і температурна (б) залежності  $\operatorname{tg} \delta$  титанату барію у параелектричній фазі. Можна побачити, що втрати збільшуються з частотою і зменшуються зі зростанням температури.

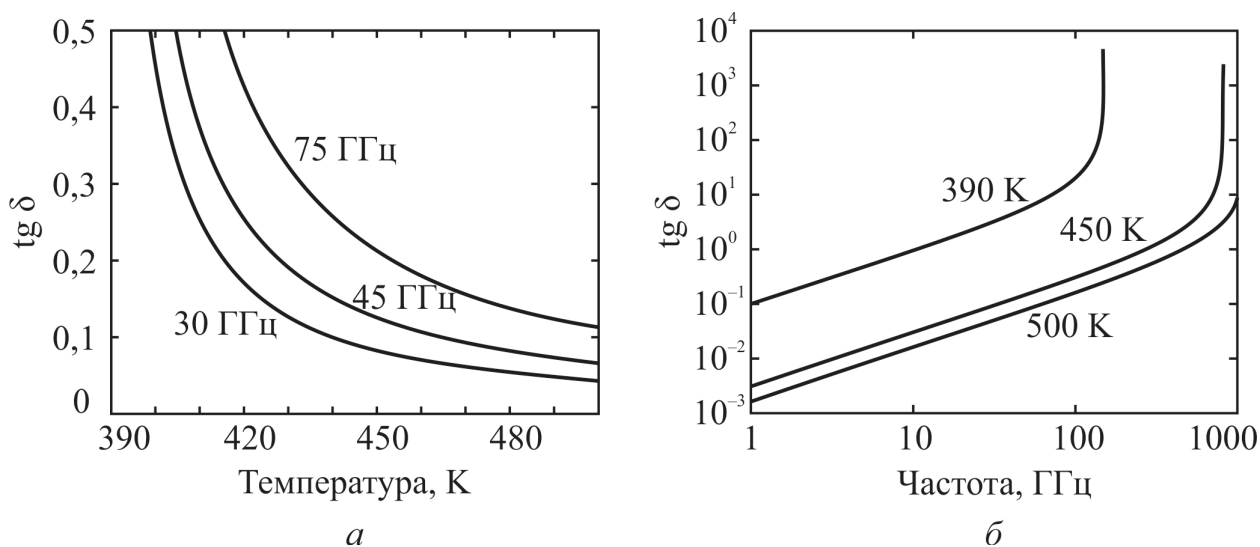


Рис. 1.12. Температурна (а) і частотна (б) залежності  $\operatorname{tg} \delta$  для механізму ґраткової поляризації в параелектриках [32]

### 1.3. Релаксаційні механізми поляризації

Термоактивована релаксаційна поляризація обумовлюється наявністю електронів (а також іонів і диполів). Якщо електрони (диполі або іони) слабо зв'язані в структурі діелектрика, то тепловий рух цих частинок впливає на процес поляризації. Будучи локалізованими у мікрооб'ємі, ці частинки за теплового руху можуть переміщатися на відстань порядку атомного розміру.

Електронний механізм теплової поляризації характерний тільки для твердих діелектриків. Якщо у безпосередній близькості від конкретного типу структурних дефектів є слабкозв'язаний електрон (чи дірка), і він має дві або більше еквівалентні позиції – пастки, відокремлені потенціальним бар'єром – (зазвичай це електрони, захоплені кристалічними дефектами або домішковими іонами), то ці центри обумовлюють нерівномірний розподіл електричного заряду в кристалічній ґратці. Час релаксації цього механізму поляризації достатньо великий:  $10^{-2} \dots 10^{-7}$  с, таким чином цей вид поляризації запізнюється вже на радіочастотах (рис. 1.2, крива 2'). Проте, максимум високочастотного «хвоста»  $\epsilon''(\nu)$  помітно впливає на НВЧ втрати.

Термічно індукована електронна поляризація відіграє важливу роль у багатьох технічно важливих НВЧ діелектриках, наприклад, рутилі ( $\text{TiO}_2$ ), перовскіті ( $\text{CaTiO}_3$ ) і аналогічних комплексних оксидах титану, цирконію, ніобію, танталу, свинцю, церію, вісмуту, тощо, які використовуються як компоненти НВЧ діелектриків. У цих речовинах, особливо в полікристалічному стані, як правило, висока концентрація дефектів у кристалічній структурі. При синтезі кераміки (чи в процесі росту кристала) з суміші оксидів використовується висока температура, і, отже, ймовірність появи кисневих дефектів (аніонних вакансій) є достатньо високою. Електрична компенсація цих дефектів реалізується за рахунок низьковалентних катіонів, розташованих поблизу аніонних вакансій. Таким

чином, реалізуються умови для електронного обміну між сусідніми катіонними вакансіями, що приводить до поляризації і втрат.

Термоактивована іонна поляризація обумовлена стрибковим переміщенням домішкових іонів, слабо зв'язаних у кристалічній ґратці. Ось чому ця поляризація в основному властива твердим діелектрикам з вираженою нерівномірністю структури – наприклад, стеклам, склокераміці та кераміці. У цих діелектриках концентрація структурних дефектів дуже велика: скло характеризується розупорядкуванням іонів, тоді як в кераміці й склокераміці це розупорядкування є специфічною властивістю меж кристалітів. Проте, теплова іонна поляризація спостерігається також і в монокристалах, в околі структурних дефектів.

Іони в міжвузлях, а також іонні вакансії можуть переміщатися під впливом теплових коливань і флуктуацій. Площа цього руху, як правило, обмежується структурними дефектами (наприклад, дислокаціями), але іони можуть долати потенціальні бар'єри й опиняються у нових положеннях. Зовнішнє електричне поле змінює розподіл слабкозв'язаних іонів між дефектами і стимулює як поляризацію, так і втрати.

Час встановлення  $\tau$  цього виду поляризації залежить від температури, і визначається характеристиками діелектричної структури і типом дефектів (або домішок). Як правило, за нормальної температури (близько 300 К) час релаксації  $\tau = 10^{-4} \dots 10^{-8}$  с. Будь-яке запізнювання поляризації завжди приводить до збільшення поглинання електричної енергії. Таким чином, теплова поляризація може бути причиною діелектричних втрат на радіочастотах для таких технічних діелектриків, як кераміка, скло і склокераміка.

Дисперсія комплексної діелектричної проникності у разі теплової релаксаційної поляризації описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.7)$$

де  $\omega = 2\pi\nu$  – частота електричного поля,

$\tau$  – час релаксації,

$\varepsilon(0)$  – НЧ проникність при  $\omega\tau \ll 1$ ,

$\varepsilon(\infty)$  – ВЧ проникність при  $\omega\tau \gg 1$ .

За низької частоти ( $\omega \rightarrow 0$ ) діелектрична проникність  $\varepsilon' = \varepsilon(0)$ , а за високої частоти ( $\omega \rightarrow \infty$ )  $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$ . На частоті  $\omega = 1/\tau$  діелектричний внесок  $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  знижується рівно вдвічі (рис. 1.13, а). У разі відсутності електропровідності параметр  $\varepsilon'' = 0$  як за низьких частот (коли  $\omega \rightarrow 0$ ), так і за високих частот (коли  $\omega \rightarrow \infty$ ) і має максимум на частоті  $\omega = 1/\tau$ , тобто на тій частоті, коли внесок  $\varepsilon$  знижується вдвічі (рис. 1.13, в) [35].

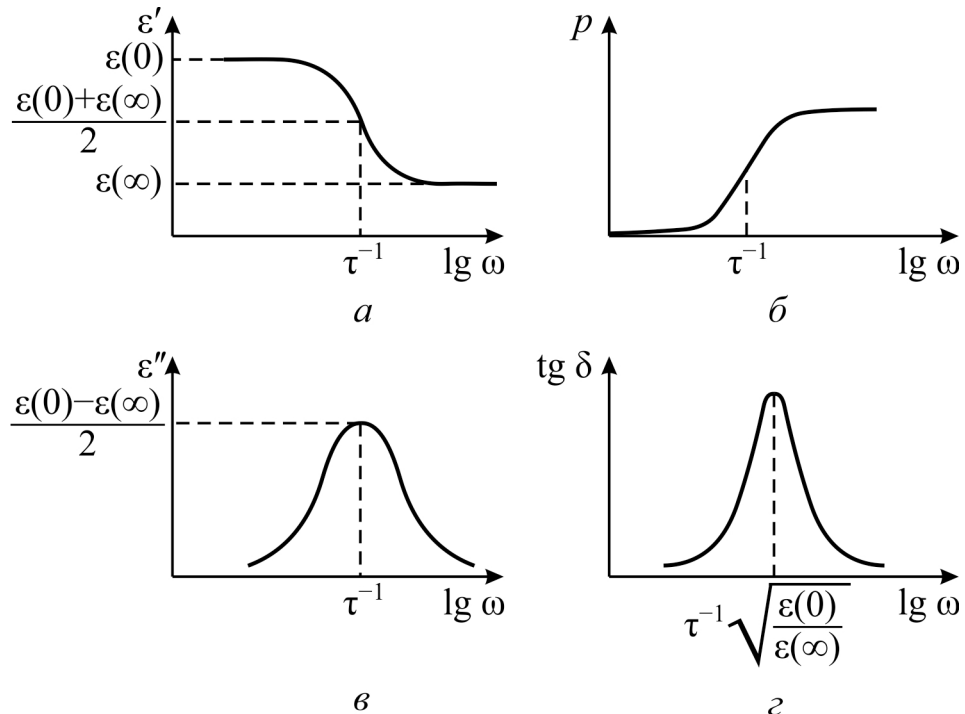


Рис. 1.13. Частотні залежності діелектричної проникності (а), густини поглиненої енергії (б), коефіцієнта втрат (в) і тангенса кута втрат (г) діелектрика, в якому переважають теплові механізми поляризації [35]

Частотна залежність  $\operatorname{tg} \delta$  також характеризується максимумом:

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0) \cdot \varepsilon(\infty)}}, \quad \omega_{\operatorname{tg} \delta_{\max}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}.$$

Цей максимум спостерігається на частоті, дещо більшій, ніж частотний максимум  $\varepsilon''$  (рис. 1.13, *з*).

З формули для питомої потужності діелектричних втрат при релаксаційній поляризації  $p = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$  витікає, що за низьких частот, коли релаксаційна поляризація повністю встигає встановитися у часі, діелектричні втрати практично не проявляються. За частоти дисперсії  $\omega = 1/\tau$  потужність втрат  $p = 0,5gE^2$ , де параметр  $g = \alpha_t \tau \varepsilon_0$  – реактивна провідність. За високих частот, коли  $\omega \tau \gg 1$ , потужність втрат досягає максимального значення, рівного  $gE^2$ , і далі від частоти не залежить (рис. 1.13, *б*). Таким чином, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність втрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. Тому, наприклад, при розробці високочастотних і НВЧ діелектриків домішки і дефекти структури, що дають низькочастотну релаксацію, вкрай небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на величину  $\varepsilon$ , істотно підвищують втрати.

На рис. 1.14 максимум коефіцієнта втрат, розташований поблизу частоти  $10^6$  Гц, представляє типові релаксаційні втрати [30]. Внесок у НВЧ втрати від релаксаційної поляризації описується рівнянням:

$$\varepsilon''(\omega) = \omega \tau \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (1.8)$$

або

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{\varepsilon(0) + \varepsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}. \quad (1.9)$$



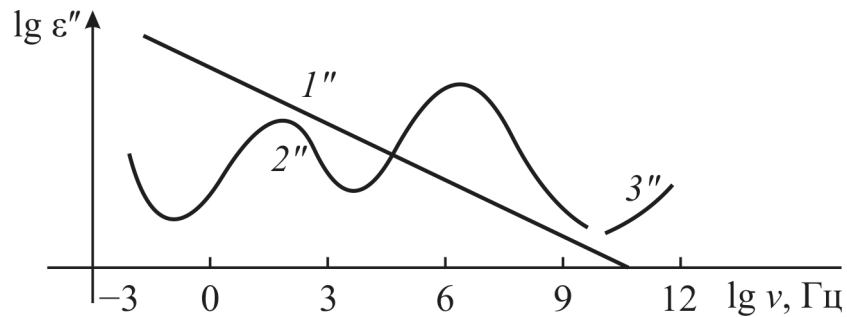


Рис. 1.14. Частотна залежність діелектричних втрат:

1'' – коефіцієнт втрат від швидкої провідності,

2'' – втрати від міграційної і релаксаційної поляризацій,

3'' – втрати, обумовлені нецентросиметричною фазою

Нижче частоти релаксації, де  $\omega\tau < 1$ :

$$\varepsilon''(\omega) = \omega\tau [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)],$$

а тангенс кута втрат :

$$\operatorname{tg} \delta \approx \omega\tau \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}.$$

Високочастотний «хвіст» цих втрат може робити внесок у гігагерцовому діапазоні. Коефіцієнт втрат вище частоти релаксації, де  $\omega\tau > 1$ :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega\tau} [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)],$$

а тангенс кута втрат :

$$\operatorname{tg} \delta \approx \frac{1}{\omega\tau} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\left(\varepsilon(0)/\omega^2\tau^2\right) + \varepsilon(\infty)}.$$

Очевидно, що коефіцієнт ВЧ втрат, як і високочастотний  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 1.15), обумовлені процесом релаксації, зменшуються пропорційно частоті  $\omega=2\pi\nu$  і збільшуються зі зростанням температури. Коефіцієнт втрат

залежить також від величини відносного внеску цього процесу релаксації в діелектричну проникність:  $[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]$ .

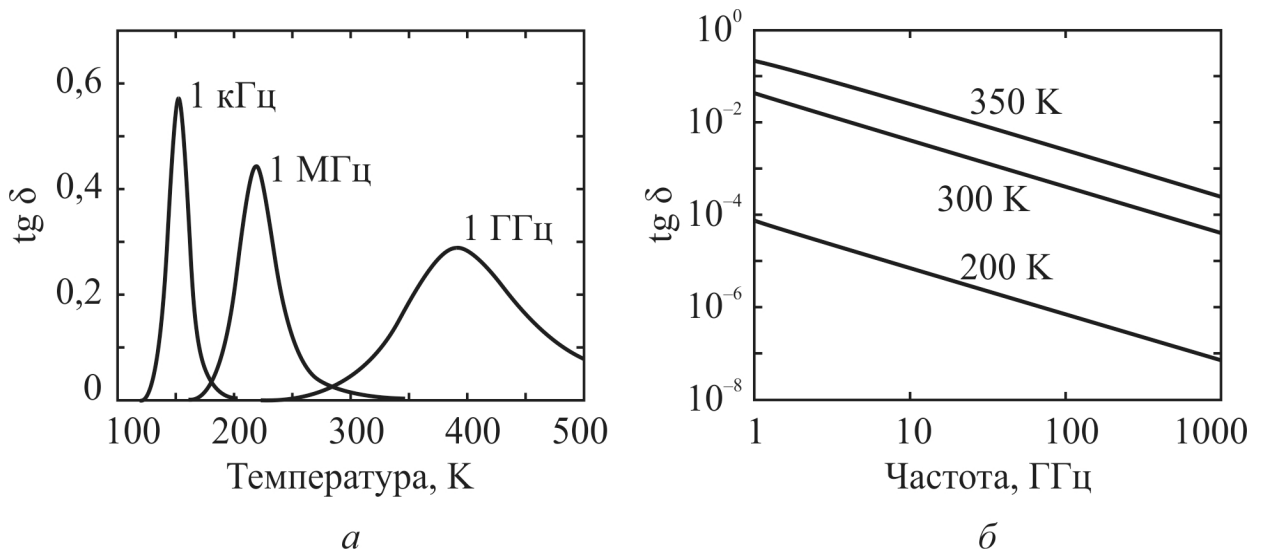


Рис. 1.15. Температурна (а) і частотна (б) залежності релаксаційних втрат для рутилу з кисневими вакансіями [28, 32]

Відповідно до рівняння (1.8) і враховуючи, що  $\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$  можна отримати вираз для провідності, обумовленої релаксаційними втратами [30]:

$$\sigma(\omega) = \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \varepsilon_0}{\tau}.$$

На рис. 1.16 показані частотні залежності нормованої ефективної провідності для різних часів релаксації.

Якщо в НВЧ діелектрику наявні частинки з різними часом релаксації або відбувається взаємодія релаксуючих частинок, то спектр дисперсії розмивається. У зв'язку з цим ймовірність внеску теплової релаксації в НВЧ провідність збільшується. Це можна врахувати рівнянням Коул–Коула [34]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (1.10)$$

де  $\alpha$  – параметр, який характеризує неоднорідність часів релаксації ( $0 < \alpha < 1$ );  $\tau_0$  – середній час релаксації:

$$\tau_0 = \frac{1}{2\nu} \exp\left(\frac{U}{kT}\right) = A \exp\left(\frac{B}{T}\right). \quad (1.11)$$

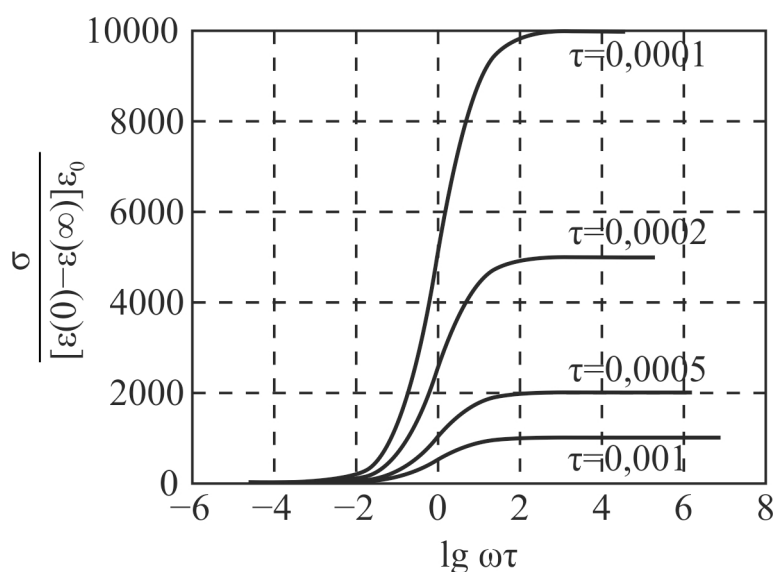


Рис. 1.16. Типова частотна залежність нормованої ефективної провідності обумовленої релаксаційними втратами

Рівняння (1.10) перетворюється у наступний вигляд:

$$\varepsilon^* = \varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \left[ 1 + (\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) - i(\omega\tau_0)^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}}, \quad (1.12)$$

де  $\beta = (1 - \alpha)$ .

З формули (1.12) можна отримати вирази для обчислення дійсної і уявної (коефіцієнт втрат) частин діелектричної проникності :

$$\varepsilon' = \varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \left[ 1 + (\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}},$$

$$\varepsilon'' = (\omega\tau_0)^\beta \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}}. \quad (1.13)$$

Таким чином, залежність, яка описує дисперсію провідності, з урахуванням рівняння (1.13) має вигляд (рис. 1.17) [30]:

$$\sigma(\omega) = \omega(\omega\tau_0)^\beta \frac{\varepsilon_0 [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}}.$$

Також з рівняння Коул–Коула (1.10) можна отримати вираз для температурної залежності тангенса кута діелектричних втрат (з урахуванням розподілу часів релаксації):

$$\operatorname{tg} \delta(T) = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] [\omega\tau_0]^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{[\varepsilon(0) + \varepsilon(\infty)] (\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + \varepsilon(0) + \varepsilon(\infty) (\omega\tau_0)^{2\beta}}$$

або, з урахуванням формули (1.11):

$$\operatorname{tg} \delta(T) = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \left[ \omega A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \right]^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{[\varepsilon(0) + \varepsilon(\infty)] \left[ \omega A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \right]^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + \varepsilon(0) + \varepsilon(\infty) \left[ \omega A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \right]^{2\beta}}.$$

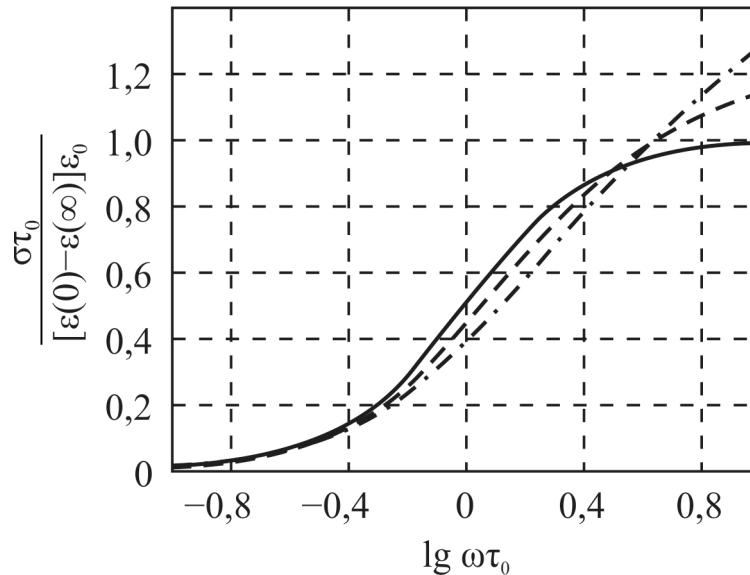


Рис. 1.17. Типова частотна залежність провідності, обумовленої релаксаційними втратами, з урахуванням розподілу Коул–Коула:

$\beta = 1$  (суцільна лінія);

$\beta = 0,92$  (пунктирна лінія);

$\beta = 0,84$  (штрих-пунктирна лінія)

Ця залежність показана на прикладі рутилу на рис. 1.18. Як і у разі Дебайвського механізму, тангенс кута втрат зменшується зі зростанням частоти і збільшується з підвищенням температури. У той же час відбувається зниження максимальних значень втрат, розмиття температурних кривих, і зміщення максимумів у сторону більш високих температур.

У неполярних кристалах експериментальна частотна залежність  $\operatorname{tg} \delta$ , як правило, відповідає рівнянню (1.5). Проте, серед іонних сполук існують деякі кристали й кераміка ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{AlN}$  тощо), в яких проявляються несподівано великі втрати, що не пояснюється жодним із простих механізмів втрат (табл. 1.1). У цих діелектриків практично відсутня

провідність, яка описується рівнянням (1.1), мала ймовірність релаксації (рівняння (1.9)), і занадто висока частота ґраткового резонансу  $\omega_{TO}$ , щоб це мало помітний вплив на НВЧ втрати, які описуються рівнянням (1.5).

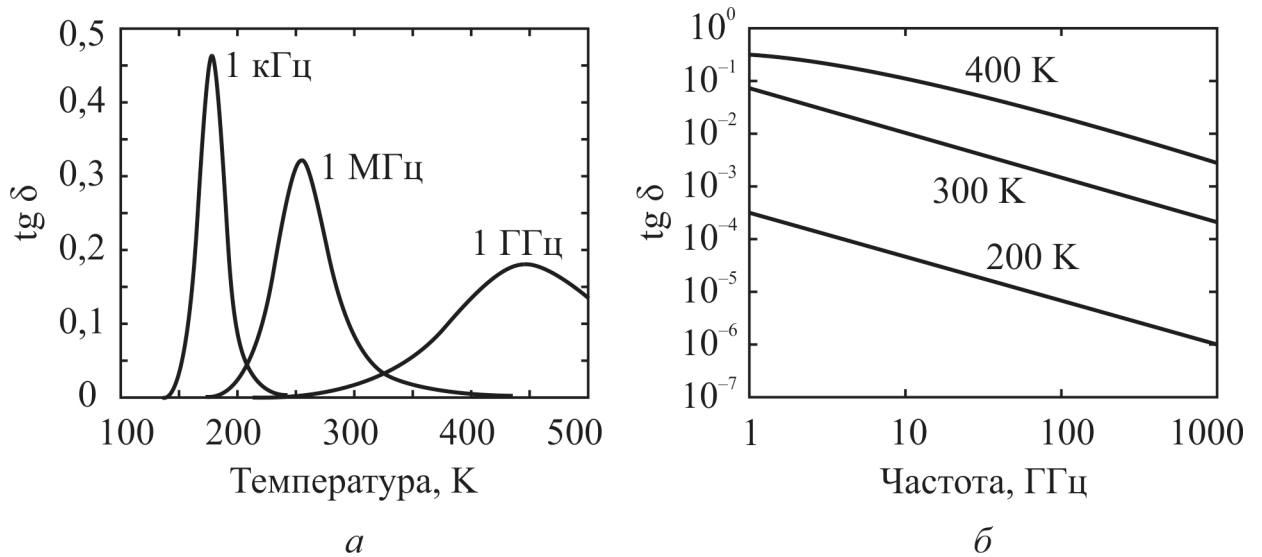


Рис. 1.18. Температурні (а) і частотні (б) залежності НВЧ  $\text{tg } \delta$  з урахуванням розподілу Коул–Коула ( $\alpha = 0,15$ )

Таблиця 1.1

**Параметри деяких іонних сполук [27, 34]**

Кераміка	$\epsilon$	$\text{TK}\epsilon \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
MgO	9.9	80	1.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.6	130	0.7
MgTiO <sub>3</sub>	16	100	~1
LaAlO <sub>3</sub>	27	90	~1
Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>	40	40	6
Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>	43	110	8
BN	7.5	400	20
AlN	8.5	300	30
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7.5	–	10

Особливо великі НВЧ втрати в силленітах ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  і подібн.), у яких також підвищена проникність ( $\epsilon \approx 40$ ), і навіть у дуже твердих нітридах ( $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$  тощо), у яких діелектрична проникність має звичайне значення для іонних сполук ( $\epsilon < 10$ ), а також у напівпровідниках груп  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , які є полярними кристалами:  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  – п'єзоелектрики, а кристали  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  – піроелектрики.

У нецентросиметричних (полярних) матеріалах фактор НВЧ втрат визначається дуже високочастотним механізмом втрат, який теоретично описується квазідебаївськими втратами. Частотна залежність тангенса кута цих втрат, на прикладі арсеніду галію, показана на рис. 1.6. Так як і в кремнії, залежність  $\text{tg } \delta$  ( $\nu$ ) на радіочастотах має лінійно спадаючий вигляд, оскільки визначається тим же механізмом. Проте у НВЧ діапазоні в цьому матеріалі вплив провідності на втрати зменшується і починають переважати швидкі механізми релаксаційної поляризації (квазідебаївський механізм), в умовах, коли  $\omega\tau < 1$ :

$$\text{tg } \delta \approx \frac{\omega}{2\nu_{\text{Д}}} \exp \frac{U}{kT} \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0)},$$

де  $\nu_{\text{Д}}$  – частота Дебая,

$k$  – стала Больцмана,

$U$  – потенціальний бар'єр.

У цьому випадку втрати в арсеніді галію збільшуються з підвищенням частоти (рис. 1.19), що на фізичному рівні є проявом внутрішнього полярного механізму поглинання у міліметровому й субміліметровому діапазоні довжин хвиль. Через п'єзоелектричний ефект, в GaAs виникає процес релаксації, обумовлений взаємодією акустичних і оптичних фононних мод [36]. Цей електромеханічний зв'язок є результатом «витоку» електричної енергії зі збуджених електричним полем оптичних фононів у «тепловий резервуар» акустичних фононів.

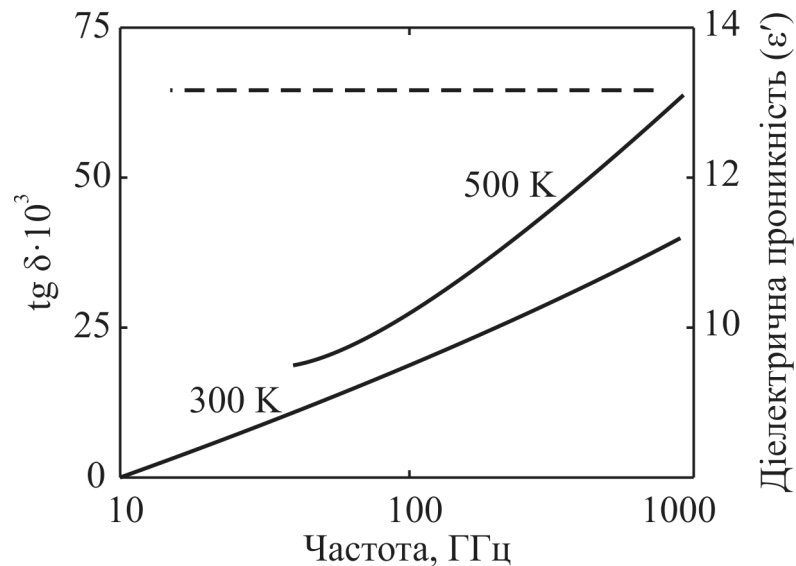


Рис. 1.19. Частотна залежність тангенса кута втрат: внесок квазідебаївського механізму у втрати в полярному кристалі GaAs (пунктирна лінія – діелектрична проникність) [28, 32]

З підвищенням температури, і, отже, зі збільшенням амплітуди коливань атомів, прояв ангармонізму стає помітнішим, а втрати збільшуються (рис. 1.20). Отже, при розробці або застосуванні НВЧ діелектриків необхідно уникати наявності будь-яких полярних (нецентросиметричних) компонент у складі діелектричної композиції.

Таким чином, у разі квазідебаївського механізму коефіцієнт втрат збільшується як з частотою так і з температурою.

У неоднорідних діелектриках виникає міграційна поляризація за рахунок макроскопічної неоднорідності або включень. Ця поляризація запізнюється на дуже низьких частотах ( $10^{-3} \dots 10^3$  Гц, рис. 1.2, крива 2') і пов'язана зі значною дисперсією  $\epsilon(\omega)$ , що супроводжується збільшенням втрат на цих частотах (рис. 1.2, крива  $\sigma$ ). Ймовірною причиною цієї поляризації є наявність шарів з різною провідністю і проникністю, а також наявність домішок у технічних діелектриках.



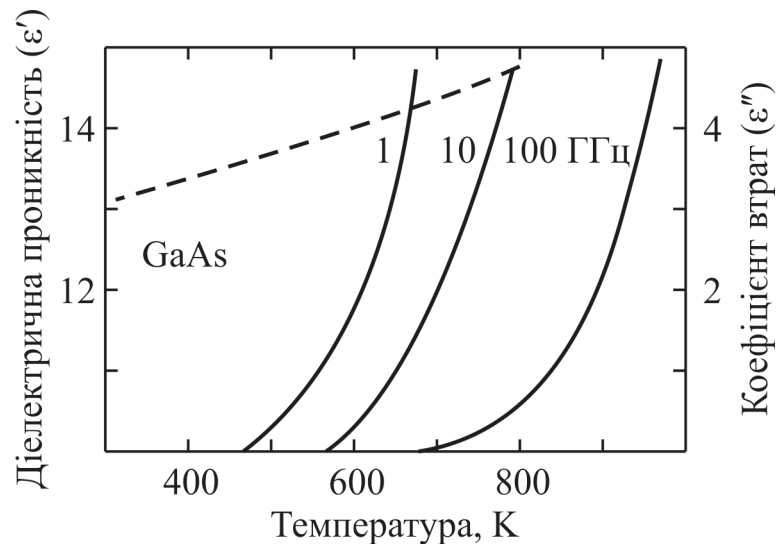


Рис. 1.20. Температурні залежності  $\epsilon'$  (пунктирна лінія) і  $\epsilon''$  (суцільні лінії) для кристалів напівізолюючого арсеніду галію на частотах 30 см (1 ГГц), 3 см (10 ГГц) і 3 мм (100 ГГц)

Можливими механізмами міграційної поляризації можуть бути наступні: в електричному полі вільні електрони та іони напівпровідникового включення можуть переміщатися в межах цього включення, яке поводить себе як величезна поляризована молекула. Інший можливий механізм обумовлений накопиченням зарядів іонів, що повільно рухаються, на межах шарів багат шарової структури (або у приелектродних областях).

Діелектрична проникність збільшується в діапазоні дуже низьких частот, що свідчить про структурну неоднорідність матеріалу. Це може бути причиною підвищених втрат в усьому частотному діапазоні, оскільки максимум втрат, обумовлених цією поляризацією, проявляється як збільшення провідності (рис. 1.2, крива  $\sigma$ ), і це приводить до втрат енергії на тепло:  $p = \sigma E^2$ .

Дисперсія комплексної діелектричної проникності у разі міграційної поляризації описується рівнянням Дебая (аналогічно тепловій релаксаційній поляризації).

### 1.4. Втрати в композитних матеріалах

У деяких НВЧ діелектриках (наприклад, в композитах полімер–метал) ефективна провідність стає дуже високою [37], оскільки реактивний струм через полімер збільшується з частотою в мільйони разів, так що провідність металевих зерен стає вагомою і може навіть переважати. Цей механізм можна використовувати для отримання підвищених втрат у НВЧ діелектриках (у поглинаючих покриттях) [21, 23, 38]. Іншим механізмом збільшення втрат у таких композитах є розсіювання електромагнітної енергії полярною діелектричною фазою, що виникає у подвійних заряджених шарах на межах діелектрик–метал.

Композитні матеріали складаються з двох або більшої кількості речовин. Кожен з компонентів робить свій внесок у властивості композитного матеріалу відповідно до його об'ємної частки [39, 40]. Комплексну діелектричну проникність композиту можна розрахувати, використовуючи рівняння Ліхтенеккера (існують й інші рівняння, наприклад, Маквелла–Гарнетта, Нільсена [29, 41 – 45]):

$$\varepsilon_c^* = \left(\varepsilon_m^*\right)^{1-q} \left(\varepsilon_d^*\right)^q, \quad (1.14)$$

де  $q$  – об'ємна частка дисперсної фази в композиті,

$\varepsilon_m^*$  – комплексна діелектрична проникність матриці,

$\varepsilon_d^*$  – комплексна діелектрична проникність дисперсної фази.

$$\varepsilon_m^* = \varepsilon_m' - j\varepsilon_m'', \quad (1.15)$$

$$\varepsilon_d^* = \varepsilon_d' - j\varepsilon_d''. \quad (1.16)$$

Дійсні частини виразів (1.15) і (1.16) характеризують відносну діелектричну проникність, а уявні частини – втрати матриці й дисперсної фази відповідно.

Підставляючи вирази (1.15), (1.16) у рівняння (1.14), підносячи до степеня комплексні числа і враховуючи, що  $|\varepsilon'_m| \gg |\varepsilon''_m|$ ,  $|\varepsilon'_d| \ll |\varepsilon''_d|$ , отримаємо вираз для розрахунку комплексної діелектричної проникності композитного матеріалу типу діелектрик–метал:

$$\varepsilon_c^* = \left( \sqrt{(\varepsilon'_m)^2 + (\varepsilon''_m)^2} \right)^{1-q} \left( \sqrt{(\varepsilon'_d)^2 + (\varepsilon''_d)^2} \right)^q \times \left[ \cos \left( q \frac{\varepsilon''_d}{\varepsilon'_d} + (1-q) \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon'_m} \right) - i \sin \left( q \frac{\varepsilon''_d}{\varepsilon'_d} + (1-q) \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon'_m} \right) \right]. \quad (1.17)$$

Дійсна частина виразу (1.17) визначає діелектричну проникність, а уявна – коефіцієнт втрат композитного матеріалу :

$$\varepsilon'_c = \left( \sqrt{(\varepsilon'_m)^2 + (\varepsilon''_m)^2} \right)^{1-q} \left( \sqrt{(\varepsilon'_d)^2 + (\varepsilon''_d)^2} \right)^q \cos \left( q \frac{\varepsilon''_d}{\varepsilon'_d} + (1-q) \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon'_m} \right), \quad (1.18)$$

$$\varepsilon''_c = \left( \sqrt{(\varepsilon'_m)^2 + (\varepsilon''_m)^2} \right)^{1-q} \left( \sqrt{(\varepsilon'_d)^2 + (\varepsilon''_d)^2} \right)^q \sin \left( q \frac{\varepsilon''_d}{\varepsilon'_d} + (1-q) \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon'_m} \right). \quad (1.19)$$

Використовуючи вирази (1.18) і (1.19) можна отримати формули для розрахунку тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta_c$ ) і ефективної провідності композитного матеріалу ( $\sigma_c$ ):

$$\text{tg } \delta_c = \frac{\varepsilon''_c}{\varepsilon'_c} = \text{tg} \left( q \frac{\varepsilon''_d}{\varepsilon'_d} + (1-q) \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon'_m} \right),$$

$$\begin{aligned}\sigma_c &= \omega \varepsilon_0 \varepsilon_c'' = \\ &= \omega \varepsilon_0 \left( \sqrt{(\varepsilon'_m)^2 + (\varepsilon''_m)^2} \right)^{1-q} \left( \sqrt{(\varepsilon'_d)^2 + (\varepsilon''_d)^2} \right)^q \sin \left( q \frac{\varepsilon''_d}{\varepsilon'_d} + (1-q) \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon'_m} \right).\end{aligned}$$

На основі цієї моделі була розрахована частотна залежність діелектричних параметрів для композитних матеріалів типу полімер–метал за різних значень об'ємної частки дисперсної фази у широкому діапазоні частот.

Для моделювання частотної залежності діелектричних параметрів матриці були використані відомі моделі релаксатора (1.7) і осцилятора (1.3). Комплексна діелектрична проникність дисперсної фази (металу) визначалася з виразу [41]:

$$\varepsilon_d^* = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \left( \omega + \frac{i}{\tau} \right)},$$

де  $\omega_p$  – плазмова частота,

$\tau$  – час релаксації.

Час релаксації розраховувався як:

$$\tau = \frac{\sigma_d}{\omega_p^2 \varepsilon_0}.$$

Результати моделювання представлені на рис. 1.21 [46] і рис. 1.22 [47].

Для перевірки адекватності отриманої моделі результати розрахунку були зіставлені з експериментальними даними. Експериментальні дослідження були проведені в діапазоні частот 8...12 ГГц. Товщина зразків складала 2 мм. В якості матеріалу матриці був використаний полімер – епоксид. В якості дисперсної фази були використані порошки алюмінію, міді, нікелю і вуглецю.

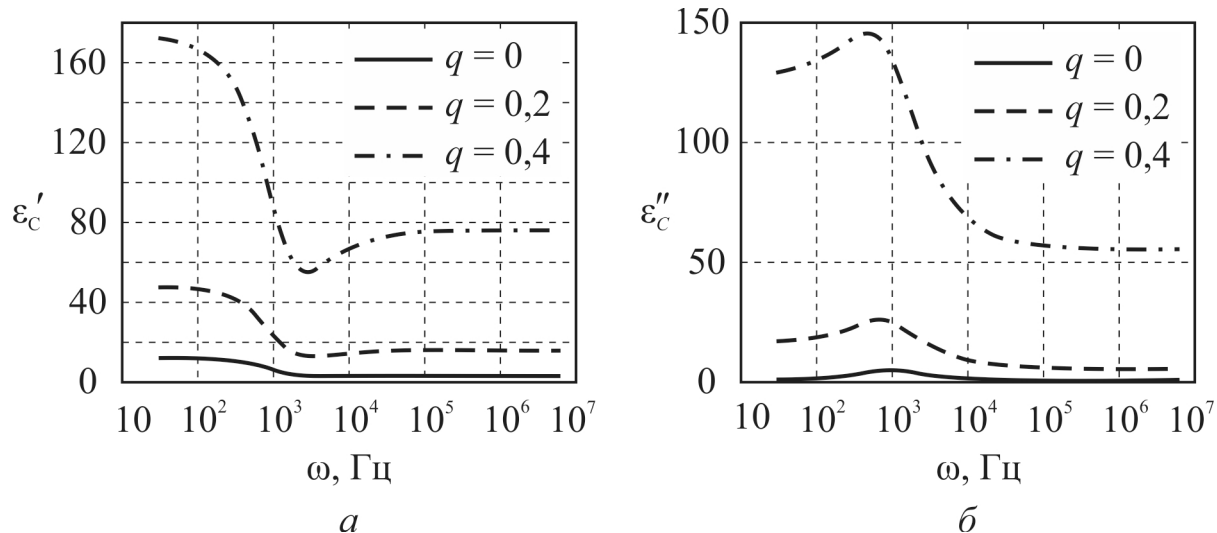


Рис. 1.21. Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної проникності для композиту епоксид–алюміній

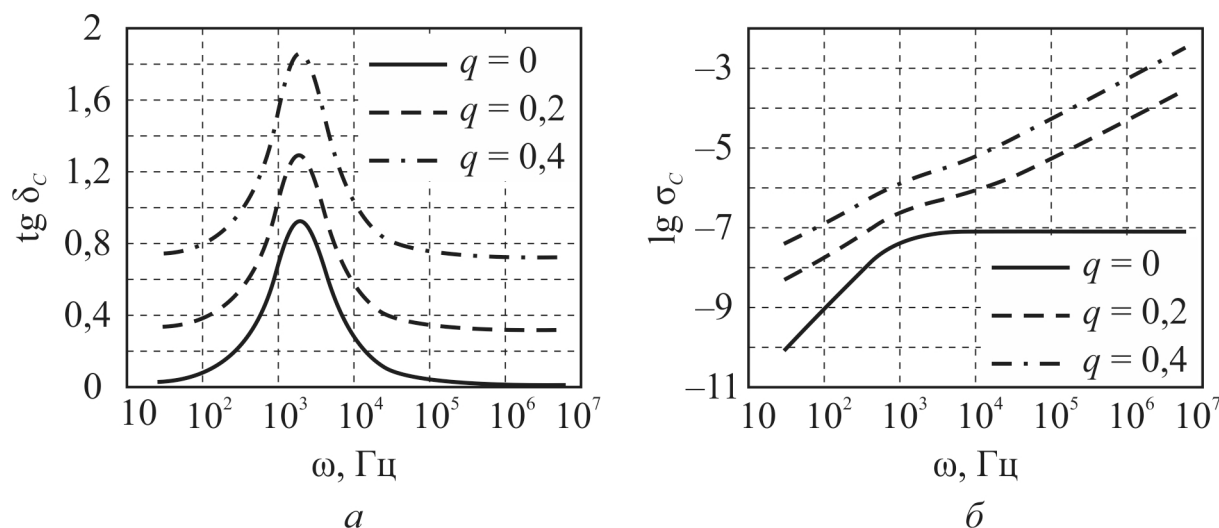


Рис. 1.22. Тангенс кута діелектричних втрат (а) та ефективна електропровідність (б) композиту епоксид–алюміній

Розміри зразків були вибрані так, щоб вони повністю заповнювали поперечний переріз хвилеводу. Вимірювальна секція була відрізком складеного хвилевідного тракту, із розрізом уздовж широкої стінки хвилеводу (рис. 1.23).

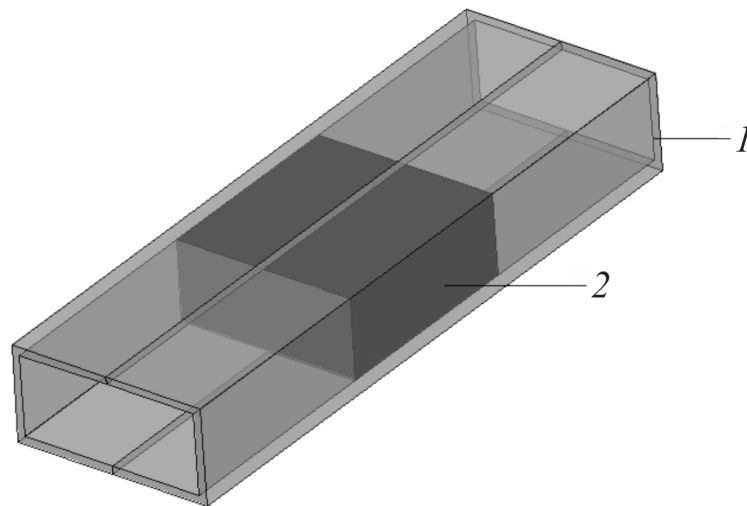


Рис. 1.23. Хвильовідна секція із зразком:

1 – складений хвильовід;

2 – досліджуваний зразок

Діелектричні проникності були визначені методом енергетичних коефіцієнтів передавання–відбивання [34]. Вимірювання коефіцієнтів відбивання (параметр  $S_{11}$ ) і передавання (параметр  $S_{21}$ ) електромагнітної енергії НВЧ випромінювання проводилися з використанням панорамного вимірювача, блок–схема якого представлена на рис. 1.24 [48]. За отриманими значеннями були розраховані: діелектрична проникність (дійсна та уявна частини), тангенс кута діелектричних втрат і провідність досліджуваних зразків. Експериментальні дані були оброблені методом найменших квадратів. Теоретичні та експериментальні результати представлені в таблиці 1.2.

З таблиці 1.2 видно, що результати моделювання добре узгоджуються з експериментальними. Отримана модель дає змогу розраховувати діелектричні параметри композитних матеріалів, залежно від їх складу в широкому діапазоні частот.

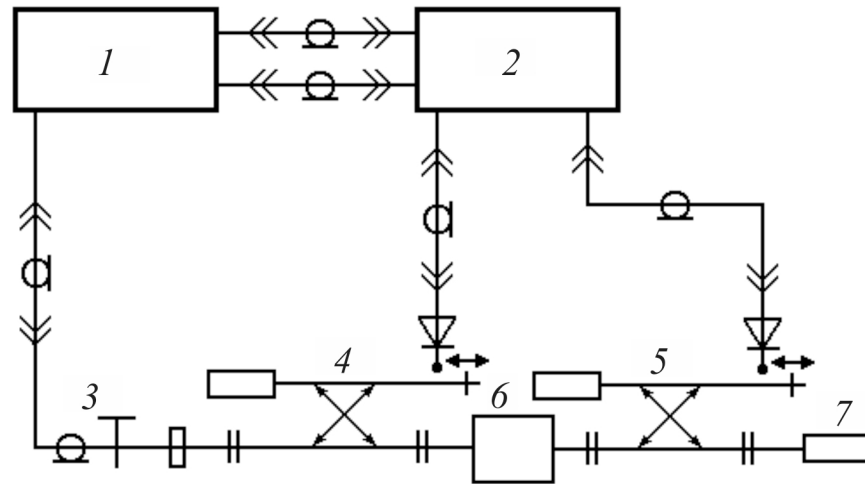


Рис. 1.24. Блок-схема панорамного вимірювача:

- 1 – НВЧ генератор;
- 2 – індикатор послаблення;
- 3 – коаксіальний кабель;
- 4 – спрямований відгалужувач хвилі, що падає;
- 5 – спрямований відгалужувач відбитої хвилі;
- 6 – вимірювальна хвилевідна секція із зразком;
- 7 – погоджене навантаження

Таблиця 1.2

**Теоретичні та експериментальні значення діелектричних параметрів  
композитних матеріалів епоксид-метал [47]**

Епоксид-АІ								
$q$	0,1		0,2		0,3		0,4	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
$\varepsilon'$	6,95	8,5	16,5	12,7	39,3	23,2	93,5	80
$\varepsilon''$	0,4	0,65	0,85	0,44	1,78	0,56	3,63	0,95
$\text{tg } \delta$	0,06	0,08	0,05	0,03	0,04	0,02	0,04	0,01
$\sigma$	0,02	0,06	0,05	0,04	0,1	0,05	0,2	0,08

Епоксид–Cu								
$q$	0,1		0,2		0,3		0,4	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
$\varepsilon'$	8,3	8,52	23,9	23	68,2	54	---	---
$\varepsilon''$	0,49	0,34	1,24	0,56	3,09	0,74	---	---
$\text{tg } \delta$	0,06	0,04	0,06	0,02	0,05	0,01	---	---
$\sigma$	0,03	0,03	0,07	0,05	0,17	0,07	---	---
Епоксид–Ni								
$q$	0,1		0,2		0,3		0,4	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
$\varepsilon'$	5,81	6,5	11,6	17	23	24,1	45,6	30,5
$\varepsilon''$	0,34	0,48	0,6	0,42	1,04	2,5	1,8	1,6
$\text{tg } \delta$	0,06	0,07	0,05	0,02	0,05	0,1	0,04	0,05
$\sigma$	0,02	0,04	0,03	0,04	0,06	0,09	0,1	0,14
Епоксид–С								
$q$	0,1		0,2		0,3		0,4	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
$\varepsilon'$	5,29	5,76	9,6	12,8	17,3	20,3	---	---
$\varepsilon''$	0,31	0,33	0,5	0,81	0,78	0,7	---	---
$\text{tg } \delta$	0,06	0,06	0,05	0,03	0,04	0,02	---	---
$\sigma$	0,02	0,03	0,03	0,07	0,04	0,06	---	---

Температурні властивості матриці композиту визначаються типом діелектрика, і можуть бути описані за допомогою вищенаведених моделей [43, 49 – 51]. Температурні властивості металеві фази можна описати за допомогою температурної залежності провідності.

У разі дуже малого розміру металевих частинок, температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат може бути отримана як [32]:



$$\operatorname{tg} \delta_c = \frac{\varepsilon_c''}{\varepsilon_c'} \approx \operatorname{tg}[(1-q)\operatorname{tg} \delta_m(T)].$$

На рис. 1.25 показані температурна та частотна залежності тангенса кута діелектричних втрат для композитного матеріалу епоксид–Al з часткою  $q = 0,2$  і розміром частинок 80...200 нм. Для моделювання температурних властивостей епоксиду була використана модель Дебая.

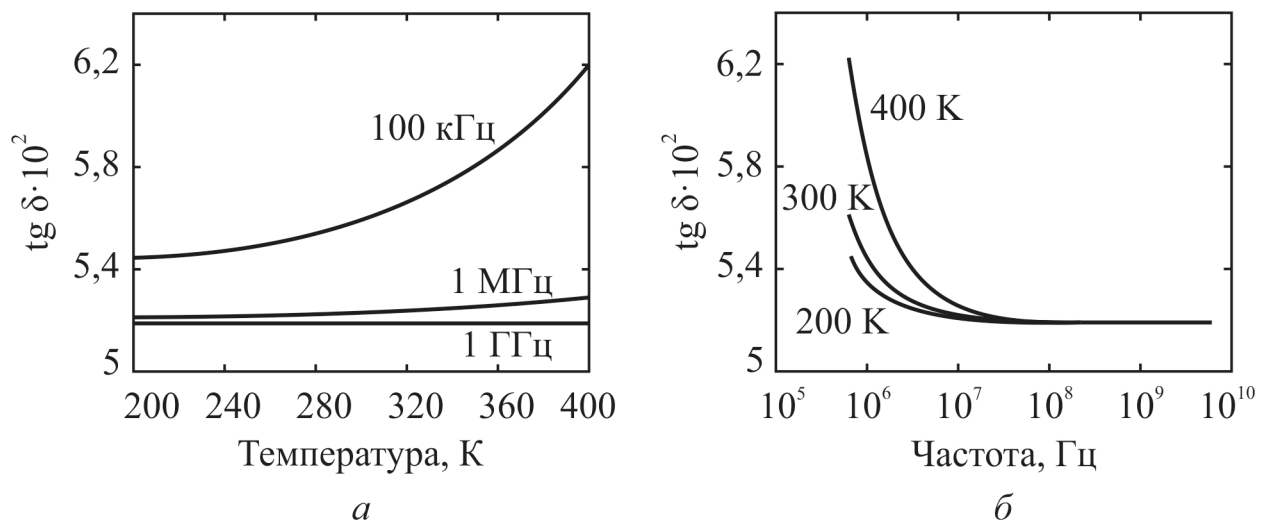


Рис. 1.25. Температурна (а) та частотна (б) залежності НВЧ  $\operatorname{tg} \delta$  для композиту діелектрик–метал [32]

### Висновки по розділу

1. Показано, що діелектричні втрати доцільно визначати ефективною електропровідністю матеріалу; тому з параметрів, які описують мікрохвильові втрати ( $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\sigma_{\text{еф}}$ ), ефективна провідність є одним із найзручніших параметрів. У разі релаксаційних втрат  $\sigma_{\text{еф}}$  у тисячі разів підвищується з частотою. У разі резонансних втрат саме ефективна провідність визначає резонансну частоту еквівалентного Лоренцового осцилятора. Теоретичні та експериментальні дані, показані в дисертації на рис. 1.2, 1.11, 1.16 і 1.17, є оригінальними.

2. Показано, що мале поглинання електроенергії на частотах 1...100 ГГц може бути реалізовано тільки з використанням малоінерційних механізмів поляризації, які забезпечують низький внесок у діелектричні втрати. Такими механізмами поляризації є тільки оптична та інфрачервона поляризація.
3. Експериментально та теоретично доведено, що у гігагерцовому діапазоні частот одночасно спостерігаються як високочастотний «хвіст» від релаксаційних втрат так і низькочастотний «хвіст» від резонансних втрат, але домінуючий механізм втрат для діелектриків з високою проникністю проявляється лише тоді, коли діелектрик знаходиться у полярній фазі. У разі полярних зв'язків між атомами, рівноважний атомний потенціал проявляє виражену ангармонічність, яка й приводить до зв'язку між оптичними та акустичними фононами, і, як наслідок, є основним мікроскопічним каналом перетворення електричної енергії в тепло. Частотні і температурні характеристики діелектричних втрат, наведені на рис. 1.5, 1.6, 1.8, 1.10, 1.12, 1.14, 1.15 і 1.18, приводяться в даній дисертації уперше.
4. З підвищенням температури, і, отже, зі збільшенням амплітуди коливань атомів, прояв ангармонізму стає більш помітним, а діелектричні втрати збільшуються. Отже, при розробці або застосуванні мікрохвильових діелектриків необхідно уникати наявності будь-яких полярних (нецентросиметричних) компонентів у складі діелектричної композиції.
5. Вперше отримано частотні та температурні залежності діелектричних втрат для деяких композитних матеріалів полімер–метал. Показано, що рівень втрат у композитних матеріалах, які містять в якості дисперсної фази металеві частки з високою провідністю, визначається в основному властивостями матриці. Теоретичні залежності підтвержені експериментально.

## **РОЗДІЛ 2**

### **НАДВИСОКОЧАСТОТНІ МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ ВТРАТ У ДІЕЛЕКТРИКАХ**

Вимірювання параметрів матеріалів часто проводять за наявності безпосереднього контакту вимірювального зонду із досліджуваним зразком. Контактні явища, які виникають при цьому, можуть призвести до появи додаткових джерел похибок, які важко врахувати або усунути. Важко досліджувати зондовими методами полікристалічні зразки, а також зразки малої площі з довільною геометрією. Тому, незважаючи на цілий ряд переваг, зондові методи не можуть повною мірою задовольнити потреби сучасного виробництва і дослідників [34, 52]. НВЧ методи вимірювання у більшості є безконтактними, що дозволяє проводити дослідження без руйнування зразка та додаткових похибок, пов'язаних із контактними явищами.

#### **2.1. Надвисокочастотні методи вимірювання параметрів діелектричних матеріалів**

Надвисокочастотні методи вимірювання параметрів діелектриків можна поділити на резонансні та нерезонансні (рис. 2.1). У нерезонансних методах досліджуваний зразок вміщують у відрізок хвилеводу та вимірюють параметри розсіяння. Для вимірювання параметрів діелектриків з низькими значеннями діелектричної проникності широко використовують хвилеводні методи, зазвичай, у сантиметровому діапазоні довжин хвиль [53 – 59].

Дослідження діелектриків з великими значеннями діелектричної проникності має особливості (високе значення коефіцієнта відбитої стоячої хвилі та малі фазові зсуви у разі внесення досліджуваного зразка); тому, для зниження похибок вимірювання, використовують діелектричні

трансформатори. Однак, це ускладнює математичний апарат обробки результатів вимірювань і потребує ретельнішої підготовки зразків та проведення вимірювань.

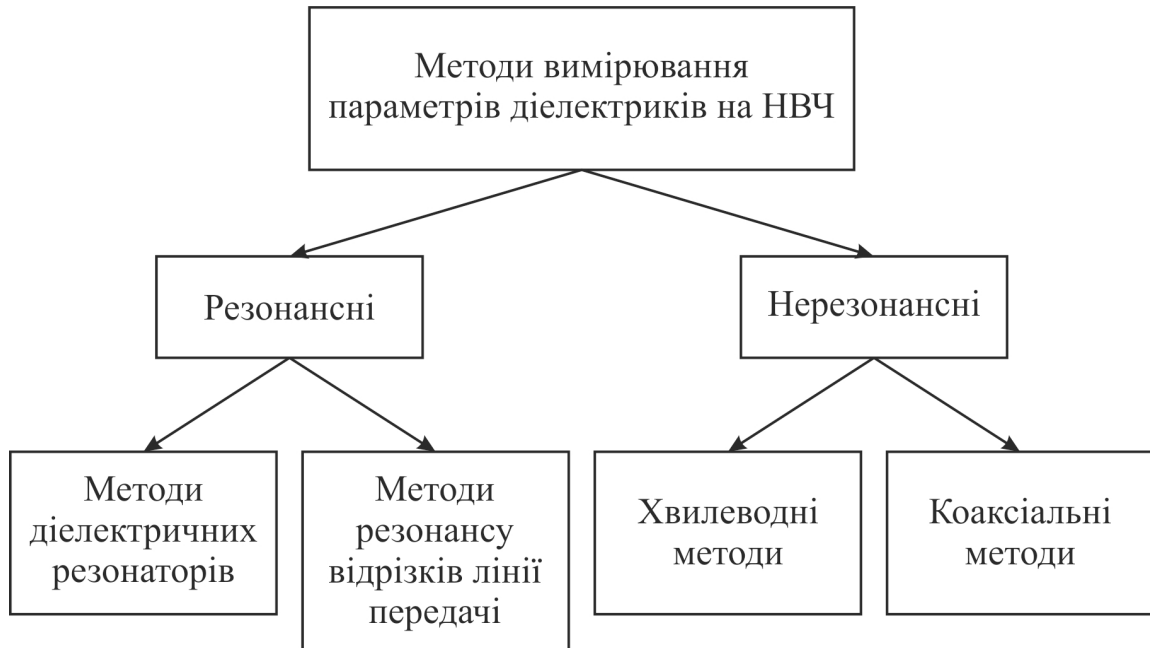


Рис. 2.1. Класифікація методів вимірювання параметрів діелектриків на НВЧ

Початок застосування трансформаторних методик характеризується значною різницею даних, отриманих різними дослідниками [53, 54, 60], в основному через обмежені технічні можливості вимірювальних приладів. Так, найчастіше використовувалися вимірювання на одній фіксованій частоті, що в умовах сильного відбивання призводило до значного зростання похибок. Підвищити точність вимірювань можна використовуючи перелаштування частот, що неважко забезпечити за допомогою сучасних панорамних вимірювачів.

Також існують нерезонансні методи, в основу яких покладено вимірювання за допомогою коаксіальних ліній. Зразок досліджуваного матеріалу, вміщений у торцевий зазор центрального провідника коаксіальної лінії, утворює конденсатор. Вимірявши ємність цього конденсатора, можна розрахувати ємність досліджуваного зразка, а, отже, і його діелектричну проникність. Такий метод за виконання умови квазістаціонарності може бути

успішно застосований лише на частотах до 3 ГГц за умови відносно невисоких значень діелектричної проникності [61].

Метод з використанням коаксіальних ліній дає можливість досліджувати діелектричний матеріал у широкому діапазоні частот, але потребує ретельної підготовки зразків.

Другу групу методів вимірювання комплексної діелектричної проникності складають резонансні методи. Типовими резонансними методами є методи діелектричних резонаторів. При цьому сам зразок досліджуваного матеріалу є об'ємним резонатором, який має зв'язок з генератором та індикатором через поверхню об'єму. Залежно від конкретних умов експерименту резонатори можуть мати різну форму та по-різному розміщуватися у вільному просторі між рупорними антенами [62], у хвилеводних чи коаксіальних лініях передачі [63 – 65] або в об'ємних резонаторах [66]. За співвідношеннями, які пов'язують частоту електромагнітного поля, геометричні розміри резонатора та діелектричну проникність, можна розрахувати добротність резонатора, знаючи яку можна визначити величину діелектричних втрат у матеріалі. Ці методи доволі прості в реалізації, але можуть викликати труднощі з виготовленням малих зразків складної форми. Також вони незастосовні для вимірювання параметрів матеріалів з високими втратами.

Існують резонансні методи на основі НВЧ резонаторів, що являють собою відрізки ліній передачі, які заповнені досліджуваною речовиною. Ці методи дають змогу вимірювати параметри матеріалів з високим значенням діелектричної проникності, оскільки це зумовлює відносно малу довжину вимірювальних камер і, відповідно, досліджуваних зразків. Методи резонансу відрізків ліній передачі мають два основних різновиди: метод резонансу прохідного відрізка лінії передачі та метод резонансу короткозамкненого відрізка лінії передачі.

Для вимірювання діелектричних властивостей матеріалу потрібен вимірювальний пристрій, у якому розміщується зразок, із можливістю

передбачуваним чином прикласти електромагнітне поле і забезпечити підключення до вимірювального приладу. Тип необхідного пристрою залежить від обраного способу вимірювання і фізичних властивостей матеріалу.

З метою вибору найбільш придатного методу вимірювання необхідно враховувати такі суттєві чинники [67], як: діапазон частот, очікувані значення діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) і тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ), точність вимірювань, властивості матеріалу (однорідність, ізотропність, тощо), вид матеріалу (твердий, рідкий, порошок, газ), обмеження на розмір зразка, руйнівний або неруйнівний метод, контактний або безконтактний метод, температура, вартість.

Порівняльні характеристики деяких методів вимірювання параметрів матеріалів [53, 68, 69] наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

**Порівняльна характеристика методів вимірювання параметрів матеріалів**

Метод	Діапазон частот, ГГц	Вимірюване значення $\epsilon$	Форма зразка
Нерезонансні методи			
Метод коаксіального пробника	Широкий діапазон	< 100	Рідина, порошок, пластина
Метод короткого замикання при використанні діелектричних трансформаторів	Широкий діапазон	< 100 < 2000	Паралелепіпед
Методи передавання–відбивання:			
метод розподіленого імпедансу	Широкий діапазон	Широкий діапазон	Поперечний перетин тримача

метод розподіленого імпедансу із поздовжнім розміщенням діелектричного зразка у хвилеводі	Широкий діапазон	Мале	Прямокутний тонкий шар
метод зосередженого імпедансу	$< 3$	Мале	Диск з електродами
Резонансні методи			
Методи діелектричного резонатора:			
метод Хаккі–Колемана	1 – 30 (залежить від значення $\epsilon'$ )	Широкий діапазон	Циліндр
метод порожнистого циліндричного резонатора	1 – 20 (залежить від значення $\epsilon'$ )	Широкий діапазон	Циліндр
метод хвилеводного резонансного відбивання	1 – 20 (залежить від значення $\epsilon'$ )	Широкий діапазон	Циліндр
метод складеного діелектричного резонатора	$> 1$	Широкий діапазон	Пластина
Методи об'ємного резонатора:			
прямокутний об'ємний резонатор	$> 4$	$< 100$	Стрижень, пластина або паралелепіпед
циліндричний об'ємний резонатор	$> 4$	$< 100$	Стрижень або пластина
прохідний об'ємний резонатор	0,3 – 3	Мале	Диск

У діапазоні НВЧ разом з методами вимірювання на дискретних частотах і вузькосмуговими методами все більшого поширення набувають широкосмугові методи, вимірювальні прилади із коливанням частоти. Проте для широкосмугових методів у багатьох випадках потрібна чутливість поки недосяжна.

Коротке якісне порівняння принципів вимірювання представлено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

### Принципи НВЧ вимірювання параметрів матеріалів

Суть методу	Вимірювальна секція	Характеристики методу
Використання коаксіального пробника		Використовується для матеріалів з великими втратами. Застосовний для дослідження рідин і напівтвердих матеріалів.
Використання лінії передавання		Використовується для матеріалів із середніми втратами. Застосовний для твердих матеріалів. Недолік – складність виготовлення зразків.
Вимірювання у вільному просторі		Використовується для вимірювання за високих температур. Недолік – потрібні великі, плоскі зразки.
Використання діелектричного резонатора		Використовується для матеріалів з низькими втратами. Недолік – тільки для невеликих зразків.



## 2.2. Використання для вимірювань лінії передавання

Методи з використанням лінії передавання включають розміщення матеріалу всередині частини закритої лінії передавання. Зазвичай лінія передавання є відрізком прямокутного хвилеводу або повітряної коаксіальної лінії. Діелектричну ( $\epsilon$ ) і магнітну ( $\mu$ ) проникності обчислюють з результатів вимірювання сигналу, який відбився від поверхні зразка, ( $S_{11}$ ) або сигналу, який пройшов крізь зразок, ( $S_{21}$ ).

Особливості методу:

- широкосмуговість – нижнє значення обмежене довжиною зразка;
- обмежене розділення за низьких втрат (залежить від довжини зразка);
- можливість вимірювання параметрів магнітних матеріалів;
- можливість вимірювання параметрів анізотропних матеріалів.

Вимоги до зразків:

- зразок заповнює переріз пристрою підключення;
- відсутність повітряних проміжків на стінках пристрою підключення;
- гладкі та плоскі поверхні, розміщення перпендикулярно поздовжньої осі;
- однорідність.

Основні джерела похибок:

- неточність вимірювання величин  $S_{11}$  і  $S_{12}$ ;
- недостатньо щільне прилягання матеріалу зразка до стінок лінії передавання;
- похибка розрахунку;
- порушення паралельності площин, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі;
- низька якість обробки поверхні площин, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі;
- неточність вимірювання товщини зразка.

Найбільш поширеними методами ліній передавання є метод короткого замикання та метод передавання–відбивання.

### ***Метод короткого замикання***

Метод короткого замикання вже давно використовується для вимірювання діелектричної проникності в діапазоні НВЧ [56]. За цим методом, зразок поміщають всередину короткозамкнутого хвилеводу, в якому зроблений проріз. У цьому прорізі переміщається щуп детектора, за допомогою якого визначають коефіцієнт стоячої хвилі (КСХ) за відсутності та наявності зразка. Мінімуми стоячої хвилі будуть зміщені на величину  $x$ , пропорційну діелектричній проникності зразка (рис. 2.2) [70].

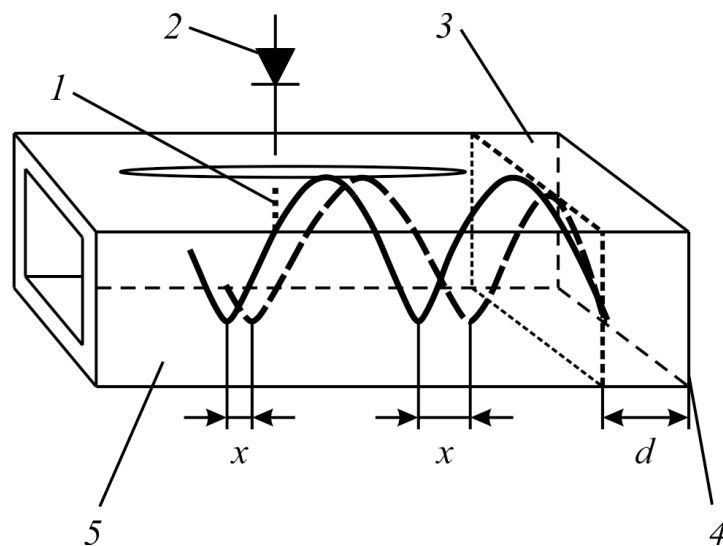


Рис. 2.2. Принцип метода короткого замикання [70]:

1 – щуп детектора;

2 – детектор;

3 – тримач зразка;

4 – короткозамикач;

5 – щілинний хвилевід;

суцільна лінія – стояча хвиля у хвилеводі без досліджуваного зразка;

пунктирна лінія – стояча хвиля у хвилеводі із досліджуваним зразком

По коефіцієнту стоячої хвилі ( $k_c$ ) і зміщенню мінімуму цієї хвилі в порівнянні з короткозамкнутим хвилеводом без діелектрика ( $x$ ) розраховують величину вхідного опору ділянки хвилеводу, заповненого діелектриком  $Z_1$ :

$$Z_1 = \frac{k - itg\beta_1 x}{1 - iktg\beta_1 x} = \frac{k_c - i0,5(k_c^2 - 1)\sin 2\beta_1 x}{\sin^2 \beta_1 x + k_c^2 \cos^2 \beta_1 x}, \quad (2.1)$$

де  $k = \frac{1}{k_c}$  – коефіцієнт рухомої хвилі,

$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$  – фазова стала поширення у повітряній частині хвилеводу,

$\lambda_1$  – довжина хвилі у повітряній частині хвилеводу.

Комплексну сталу поширення визначають з рівняння:

$$\frac{\text{th}\gamma d}{\gamma d} = -i \frac{\lambda_1}{2\pi d} Z_1, \quad (2.2)$$

де  $\gamma = \alpha + i\beta$  – комплексна стала поширення електромагнітної хвилі,

$\alpha$  – коефіцієнт загасання,

$\beta$  – фазова стала,

$d$  – товщина діелектрика.

За величиною сталої поширення обчислюють діелектричну проникність і втрати:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \lambda_0^2 \left[ \frac{1}{\lambda_k^2} - \left( \frac{\gamma d}{2\pi d} \right)^2 \right]; \quad \text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

де  $\lambda_k$  – критична довжина хвилі, яка для прямокутного хвилеводу дорівнює подвоєному значенню його широкої стінки.

Цим методом визначають діелектричну проникність  $\varepsilon < 10$  з похибкою 0,2...0,5% і втрати з похибкою до 5%. Для високої точності вимірювань

електрична довжина зразка, тобто довжина зразка, виражена в довжинах хвиль,  $\eta = \beta d$  повинна бути кратною  $\frac{\lambda}{4}$  [71]. Чим більша довжина зразка, тим вища точність визначення  $\epsilon'$ .

Якщо  $\epsilon$  діелектрика дорівнює декільком десяткам або більше 100, то похибка методу різко збільшується, через збільшення міри впливу повітряних проміжків між зразком і стінками хвилеводу, а також між зразком і короткозамикачем. Забезпечити надійний контакт зразка й усунути повітряні проміжки можна нанесенням на грані зразка шару срібла завтовшки 0,01...0,03 мм. Це дає можливість вимірювати параметри діелектриків з  $\epsilon$  до 200.

Якщо діелектрична проникність матеріалу  $\epsilon > 200$ , то виникають додаткові похибки, обумовлені зростанням коефіцієнта відбивання від передньої грані діелектрика. Це приводить до великих величин КСХ (порівнянним з КСХ при короткому замиканні) і малих зміщень мінімуму стоячої хвилі. Для зменшення коефіцієнта відбивання необхідно застосовувати діелектричні трансформатори [72], виготовлені з матеріалів з малими діелектричними втратами на НВЧ ( $\text{tg}\delta \leq 5 \cdot 10^{-3}$ ).

У короткозамкненому відрізку хвилеводу є три різних діелектричних середовища (рис. 2.3): 1) хвилевід, заповнений повітрям із  $\epsilon'_1 = 1$  і  $\epsilon''_1 = 0$ ; 2) вимірювальний діелектричний трансформатор із  $\epsilon'_T > 1$  і  $\epsilon''_T \approx 0$ ; 3) досліджуваний діелектрик із  $\epsilon' \gg 1$  і  $\epsilon'' > 1$ .

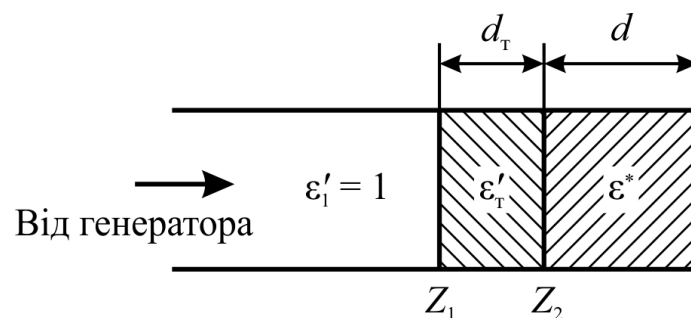


Рис. 2.3. Переріз хвилеводу з діелектриком і діелектричним трансформатором [73]

Під час вимірювання за формулою (2.1) визначають вхідний опір відрізка хвилеводу з діелектриком і трансформатором  $Z_1$ . За значенням опору  $Z_1$  і параметрам трансформатора розраховують нормований вхідний опір хвилеводу з досліджуваним діелектриком  $Z_2$ :

$$Z_2 = \frac{Z_1 - iZ_T \operatorname{tg} \beta_T d_T}{1 - i \frac{Z_1}{Z_T} \operatorname{tg} \beta_T d_T},$$

де  $Z_T$  – хвильовий опір ділянки хвилеводу з діелектричним трансформатором,  
 $\beta_T$  – фазова стала поширення у ділянці хвилеводу з діелектричним трансформатором,  
 $d_T$  – довжина діелектричного трансформатора.

Параметри трансформатора визначають таким чином:

$$\beta_T = 2\pi \sqrt{\frac{\epsilon'_T}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_k^2}},$$

де  $\epsilon'_T$  – дійсна частина комплексної діелектричної проникності діелектричного трансформатора.

$$Z_T = \sqrt{\frac{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_k}\right)^2}{\epsilon'_T - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_k}\right)^2}}.$$

Комплексну сталу поширення досліджуваного діелектрика визначають з трансцендентного рівняння (2.2), в яке замість  $Z_1$  треба підставити  $Z_2$ . Рівняння (2.2) вирішують наближеним методом [74] або за допомогою

номограм [71]. За величиною сталої поширення обчислюють діелектричну проникність і втрати:

$$\varepsilon' = \lambda_0^2 \left( \frac{\beta d}{2\pi d} \right)^2 + \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_k} \right)^2,$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta x}{d} \frac{\beta d (1 + \operatorname{tg}^2 \beta_1 x)}{\beta d (1 + \operatorname{tg}^2 \beta x) - \operatorname{tg} \beta x} \left[ 1 - \frac{1}{\varepsilon'} \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_k} \right)^2 \right] - \operatorname{tg} \delta_w.$$

Фазову сталу вимірюваного діелектрика  $\beta$  визначають з виразу:

$$\frac{\operatorname{tg} \beta d}{\beta d} = -\frac{\lambda_1}{2\pi d} \operatorname{tg} \beta_1 x.$$

Втрати в стінках прямокутного стандартного хвилеводу:

$$\operatorname{tg} \delta_w = \frac{\Delta x'}{l \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_k} \right)^2 \right]} \frac{1,12 + \frac{1}{\varepsilon'} \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_k} \right)^2}{1,12 + \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_k} \right)^2},$$

де  $l$  – відстань до короткого замикання,

$\Delta x'$  – ширина мінімуму стоячої хвилі при короткому замиканні, що визначає втрати в хвилеводі без діелектрика.

У лабораторії мікроелектроніки НВЧ нами були проведені вимірювання параметрів діелектричних матеріалів методом короткого замикання. Отримані результати наведені у таблиці 2.3.

**Значення діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат у деяких керамічних матеріалах**

Матеріал	$\epsilon$	$\text{tg } \delta$
TiO <sub>2</sub>	96	< 0,01
SrTiO <sub>3</sub>	290	0,02
BaTiO <sub>3</sub>	590	0,3

***Методи передавання–відбивання***

Методи передавання–відбивання використовують для визначення дійсної частини діелектричної проникності матеріалів у певному діапазоні частот. Для розрахунку значень діелектричних параметрів зразка вимірюють сигнал, який відбився від поверхні зразка ( $S_{11}$ ) та сигнал, який пройшов крізь зразок ( $S_{21}$ ). Для застосування цих методів зазвичай необхідні двопортовий вимірювач  $S$ -параметрів та векторний аналізатор.

Для вимірювання діелектричних властивостей діелектричних зразків було розроблено декілька методів передавання–відбивання [75 – 89]. Їх можна розділити на дві категорії. Перша – метод розподіленого імпедансу, в якому для розрахунку діелектричних параметрів вимірюють параметри  $S_{11}$  та  $S_{21}$ . Друга – метод зосередженого імпедансу, в якому розрахунки діелектричних параметрів ґрунтуються на теорії ланцюгів, а електричне поле у вимірювальному зразку вважають рівномірним.

Під час використання методу розподіленого імпедансу діелектрична пластина або диск обмежується прямокутним хвилеводом, який виконує функцію тримача зразка (рис. 2.4). В якості тримача зразка замість хвилеводу може бути використана коаксіальна лінія, що дає змогу проводити вимірювання у більш широкому діапазоні частот, але, як правило, через повітряні зазори збільшується похибка вимірювання. За допомогою векторного аналізатора досліджують частотну залежність параметрів розсіювання – коефіцієнта відбивання  $S_{11}$  та коефіцієнта передавання  $S_{21}$ . За

необхідності, для зменшення відбивання від зразка, використовують чвертьхвильові діелектричні трансформатори з  $\varepsilon_T = 2 \dots 10$  [90].

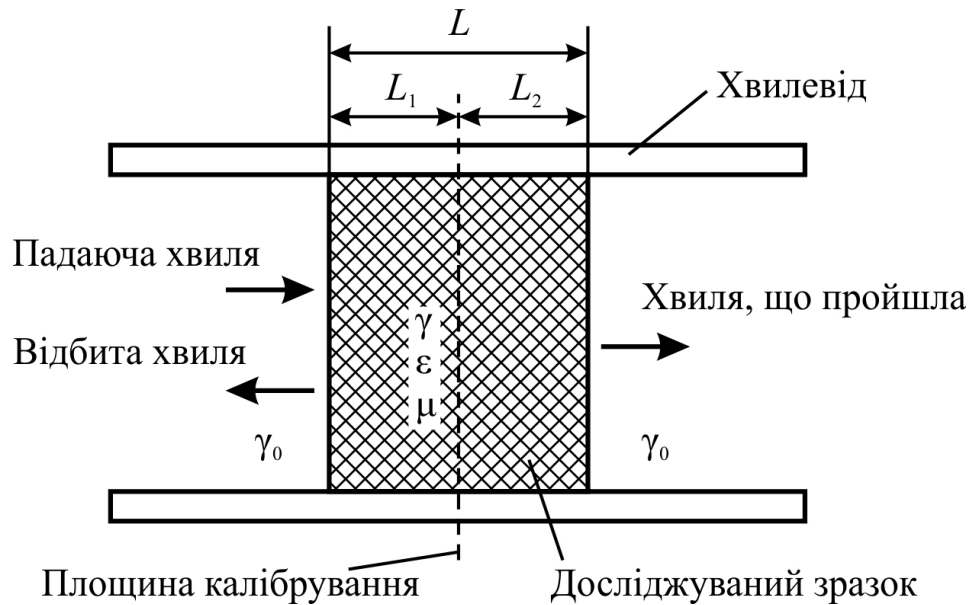


Рис. 2.4. Вимірювання діелектричних параметрів матеріалу методом розподіленого імпедансу; стрілки позначають напрям розповсюдження сигналу [68]

Параметри  $S_{11}$  і  $S_{21}$  можуть бути виражені як [34, 75 – 78]:

$$S_{11} = R_1^2 \left[ \frac{\Gamma(1-z^2)}{1-\Gamma^2 z^2} \right], \quad S_{22} = R_2^2 \left[ \frac{\Gamma(1-z^2)}{1-\Gamma^2 z^2} \right], \quad S_{21} = R_1 R_2 \left[ \frac{z(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2 z^2} \right], \quad (2.3)$$

$$R_1 = e^{\gamma_0 L_1}, \quad R_2 = e^{\gamma_0 L_2}, \quad z = e^{-\gamma L}, \quad \Gamma = \frac{\frac{\gamma_0}{\gamma} - 1}{\frac{\gamma_0}{\gamma} + 1}, \quad (2.4)$$

$$\gamma = \sqrt{k_c^2 - \varepsilon k_0^2}, \quad \gamma_0 = \sqrt{k_c^2 - k_0^2}, \quad k_0 = \omega \sqrt{\mu \varepsilon_0}, \quad (2.5)$$



де  $R_1, R_2$  – фазові множники, що враховують положення площин калібровки на портах,

$\Gamma$  – коефіцієнт відбивання від поверхні зразка (на межі повітря–діелектрик),

$z$  – коефіцієнт передавання,

$L_1, L_2$  – відстані від площин калібровки до граней зразка,

$L$  – товщина досліджуваного зразка,

$\gamma_0, \gamma$  – сталі поширення хвилі у повітрі та у досліджуваному матеріалі відповідно,

$k_c$  – критичне хвильове число хвилевода.

Розв’язуючи систему рівнянь (2.3) – (2.5), визначають діелектричну проникність та рівень втрат у досліджуваному матеріалі.

Існує декілька методів розв’язання рівнянь (2.3) – (2.5) для комплексної діелектричної проникності [75 – 77, 79 – 81]. Значення діелектричної проникності немагнітного зразка визначають з кожного  $S$ -параметра ( $S_{11}, S_{21}$ , тощо). Як правило, використовуючи параметри  $S_{21}$  і  $S_{12}$  можна обчислити комплексну діелектричну проникність з меншою невизначеністю, ніж використовуючи параметри  $S_{11}$  або  $S_{22}$ . Ще одна перевага, яку надає використання параметрів  $S_{21}$  і  $S_{12}$ , – немає необхідності знати точне положення зразка в лінії передачі. Невизначеність змінюється залежно від довжини хвилі і, як правило, найменша для зразків товщиною  $\lambda/4, 3\lambda/4$ , тощо, і найбільша за товщини зразків  $\lambda/2, \lambda$ , тощо. Розділення для тангенса кута втрат складає приблизно  $10^{-2} \dots 10^{-3}$ . Для магнітних зразків мають бути вимірні параметри  $S_{21}$  і  $S_{11}$  за допомогою яких розраховують комплексні діелектричні та магнітні проникності.

Методом передавання–відбивання можна вимірювати параметри кристалічних, керамічних і композитних матеріалів як із малим, так і з високим значенням діелектричної проникності. Отримані нами у лабораторії мікроелектроніки НВЧ результати вимірювань цим методом композитних матеріалів полімер–метал наведено в табл. 1.2.

Методи короткого замикання та передавання – відбивання були розроблені багато років тому [91]. Тим не менш, надійні й точні вимірювання сегнетоелектричних матеріалів з надзвичайно високою діелектричною проникністю і втратами досі залишаються актуальною проблемою.

Ідеального заповнення вимірювальної комірки досліджуваним матеріалом можна досягти вкрай рідко. У більшості випадків, зразок для вимірювань отримують з кристала. Важко забезпечити ідеальний контакт зразка з тримачем, отже, повітряні зазори неминучі. У експерименті, проведеному в лабораторії мікроелектроніки НВЧ [34, 92], сіро-зелений кристал TTF–TCNQ (тетратіафульвален–тетраціанохінодиметан) був вирізаний перпендикулярно його осі  $z$  розміром, рівним висоті хвилеводу, і покритий на торцях срібними електродами для забезпечення щільного контакту з широкою стінкою хвилеводу. Досліджувані кристали TTF–TCNQ не були достатньо великими, щоб заповнити поперечний переріз хвилеводу. Тому зразок був поміщений у центр хвилеводу таким чином, щоб повітряні зазори між зразком і вузькими стінками хвилеводу були однаковими (рис. 2.5). Якщо діелектрична проникність досліджуваного матеріалу велика, то ці зазори мало впливатимуть на виміряні значення.

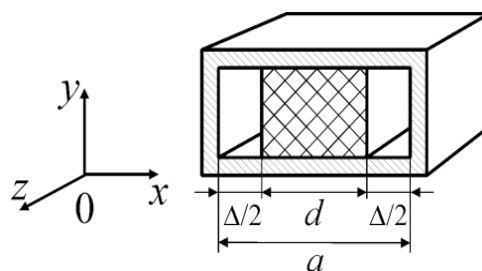


Рис. 2.5. Фрагмент частково заповненого хвилеводу із досліджуваним матеріалом

Щоб довести це, проблема електромагнітного поля була вирішена із використанням уявлення про поздовжню хвилю [34]. Зрештою, отримано комплексне нелінійне рівняння щодо комплексної сталої поширення:

$$\beta_{xa} \cotan\left(\beta_{xa} \frac{\Delta}{2}\right) - \beta_{xe} \tan\left(\beta_{xe} \frac{a - \Delta}{2}\right) = 0,$$

де  $\Delta$  – загальна ширина повітряного зазору;

$a$  – ширина широкої стінки хвилеводу;

$\beta_{xa} = \sqrt{k^2 - \gamma^2}$  – поперечне хвильове число в області, заповненій повітрям;

$\beta_{xe} = \sqrt{\epsilon k^2 - \gamma^2}$  – поперечне хвильове число в діелектричному зразку;

$\gamma$  – стала поширення.

На рис. 2.6 наведені результати моделювання впливу розміру повітряного зазору [53]. Можна відзначити, що чим вища діелектрична проникність, тим менший вплив зазору. Очевидно, що значення у декілька десятків мікрометрів, що відповідає загальній точності підготовки зразка, не має ніякого впливу на кінцевий результат. Те ж саме можна сказати про ефективні втрати. Це уможливорює дослідження зразка, який охоплює тільки центральну частину поперечного перерізу хвилеводу. Таким чином, якщо неможливо виготовити зразок, який би перекривав весь поперечний переріз хвилеводу, то для вимірювань можна використовувати менший зразок, із відповідною обробкою даних.

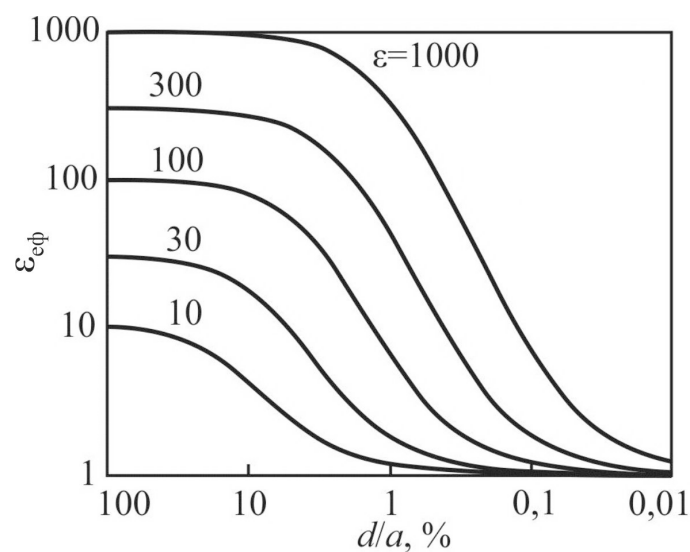


Рис. 2.6. Вплив повітряного зазору між досліджуваним зразком і широкою стінкою хвилеводу (обидві вісі мають логарифмічну шкалу)

Вимірювання були проведені на частоті 39 ГГц за температури близько 77 К у прямокутному хвилеводі з перерізом  $7,1 \times 3,6 \text{ мм}^2$  методом, описаним в [34]. Визначено, що діелектрична проникність кристалів TTF–TCNQ  $\epsilon_3 = 3000 \pm 200$ , а втрати  $\text{tg } \delta \leq 0,02$ .

### 2.3. Вимірювання у вільному просторі

У цій групі методів зразок, який знаходиться у вільному просторі, опромінюють за допомогою антени. За допомогою цієї ж антени вимірюють параметр  $S_{11}$ . За допомогою іншої антени, розташованої по іншу сторону зразка, вимірюють параметр  $S_{12}$  (рис. 2.7). На підставі вимірних величин розраховують необхідні характеристики діелектричного матеріалу.

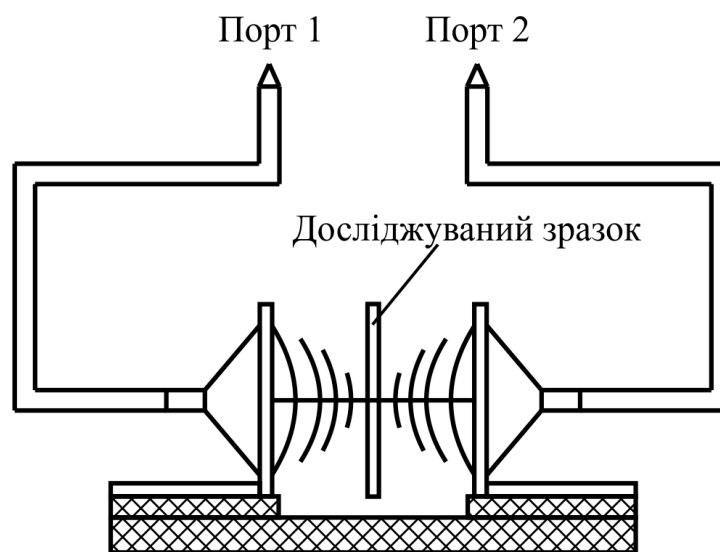


Рис. 2.7. Схема методу вимірювання коефіцієнтів передавання та відбивання у вільному просторі (порти 1 і 2 підключені до векторного аналізатора) [93]

Вимірювання проводять у припущенні, що однорідна плоска хвиля падає нормально на плоску поверхню однорідного матеріалу, і що плоский зразок має нескінченний розмір бічних граней, таким чином дифракційними ефектами на краях зразка можна знехтувати [93].

Геометричні розміри досліджуваного зразка у площині падіння хвилі мають бути більшими від ширини променя опромінювальної антени. Якщо випромінювальний промінь нефокусований, то необхідно враховувати поправку на ослаблення променя на шляху від антени опромінювача до антени приймача.

Особливості методу:

- безконтактний, неруйнівний;
- височастотний – нижнє значення обмежене товщиною зразка;
- придатний за високих температур;
- можлива зміна поляризації антени для вимірювання властивостей анізотропних матеріалів;
- можливість вимірювання магнітних матеріалів.

Вимоги до зразків:

- великі, плоскі зразки з паралельними сторонами;
- однорідність.

Основні джерела похибок:

- неточність вимірювання величин  $S_{11}$  і  $S_{12}$ ;
- похибка розрахунку;
- порушення паралельності площин, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі;
- низька якість обробки поверхні площин, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі;
- неточність вимірювання товщини зразка.

У лабораторії мікроелектроніки НВЧ були проведені вимірювання у вільному просторі параметрів діелектричних матеріалів за частоти 10 ГГц і температури 290 К, отримані результати наведено у таблиці 2.4.

**Значення діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат у деяких матеріалах за частоти 10 ГГц і температури 290 К**

Матеріал	$\epsilon$	$\text{tg } \delta$
Тригліцинсульфат, $\epsilon_1$	8,7	0,02
Тригліцинсульфат, $\epsilon_2$	19	0,05
Тригліцинсульфат, $\epsilon_3$	6,4	0,06
Сегнетова сіль, $\epsilon_1$	38	0,9

#### 2.4. Використання діелектричного резонатора

Методи з використанням діелектричного резонатора умовно можна розділити на дві групи. До першої групи відносять методи, засновані на збудженні резонансу безпосередньо у вимірюваному зразку, а до другої – на внесенні зразком збурення в поле опорного резонатора. В обох методах вимірюються параметри  $S_{11}$  і/або  $S_{21}$ . На підставі вимірних величин розраховують необхідні характеристики діелектричного матеріалу.

Особливості методу:

- висока точність вимірювання, особливо для методів першої групи;
- методи першої групи добре підходять для вивчення матеріалів з високим значенням діелектричної проникності та малими втратами;
- методи другої групи добре підходять для вивчення матеріалів з низьким значенням діелектричної проникності та високими втратами.

Вимоги до зразків:

- методи першої групи вимагають виготовлення зразків певного розміру й простої форми (прямокутник, циліндр) для спрощення подальшого розрахунку;
- методи другої групи не пред'являють особливих вимог до зразків і можуть бути використані для роботи із зразками малого розміру.

Основні джерела похибок:

- неточність вимірювання величин  $S_{11}$  і  $S_{21}$ ;
- похибка розрахунку;
- для методів першої групи на похибку впливає неточність визначення розмірів зразків.

Існують декілька методів діелектричного резонатора, за допомогою яких вимірюють діелектричні властивості матеріалів [94]. Відмінності між ними полягають у вимірюваних сигналах і геометрії металевих екранів. Вимірюваним може бути сигнал, який відбився від поверхні зразка ( $S_{11}$ ) або, який пройшов крізь зразок ( $S_{21}$ ). Вимірювання сигналу, який пройшов крізь зразок, як правило, проводять із слабким зв'язком, щоб у подальшому мінімізувати невизначеність добротності, а вимірювання відбитого сигналу завжди проводять із сильним зв'язком [95, 96].

Одним з поширених методів діелектричного резонатора є *метод Хаккі–Колемана*, за яким циліндричний діелектричний стрижень розміщують між двома паралельними металевими пластинами, як показано на рис. 2.8. Для з'єднання вхідної та вихідної потужності використовують дві сполучні антени. Найбільш придатною для вимірювань є мода  $TE_{011}$ . Вимірявши параметр  $S_{21}$ , за допомогою співвідношень, які пов'язують резонансну частоту та розміри зразка, обчислюють дійсну частину діелектричної проникності [97 – 100].

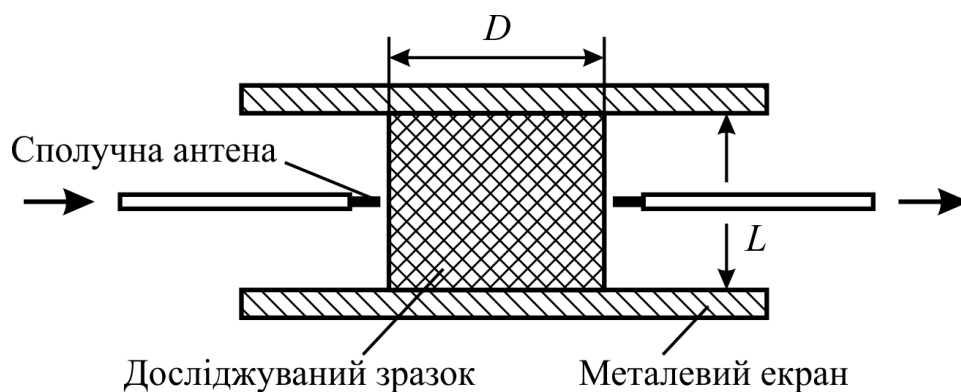


Рис. 2.8. Вимірювання діелектричних параметрів матеріала за методом Хаккі–Колемана [68]

Розрахунок тангенса кута діелектричних втрат проводять за формулою [94 – 108]:

$$\operatorname{tg}\delta = A \left( \frac{1}{Q_n} - \frac{1}{Q_p} - \frac{1}{Q_v} \right),$$

де  $A$  – коефіцієнт, який характеризує відношення повної енергії, накопленої у діелектрику та повітрі, до енергії, накопленої у діелектрику,

$Q_n$  – виміряна ненавантажена (власна) добротність,

$Q_p$  – добротність із урахуванням втрат на провідність,

$Q_v$  – добротність із урахуванням втрат на випромінювання.

Як правило, для матеріалів із  $\epsilon > 20$  коефіцієнт  $A$  має значення дуже близьке до одиниці. Під час вимірювань за цим методом втратами на випромінювання  $1/Q_v$  можна знехтувати, а от точне визначення  $Q_p$  є важливим для правильного вимірювання тангенса кута діелектричних втрат. Метод Хаккі–Колемана не дає змоги визначити тангенс кута втрат менший за  $5 \cdot 10^{-4}$ , якщо не можливо точно виміряти значення поверхневого опору для розрахунку  $Q_p$  [97, 98].

При визначенні діелектричної проникності необхідно враховувати граничні умови діелектрик–повітря [34, 97 – 100]:

$$\alpha \frac{J_0(\alpha)}{J_1(\alpha)} = -\beta \frac{K_0(\beta)}{K_1(\beta)}, \quad (2.6)$$

де  $J_0(\alpha)$ ,  $J_1(\alpha)$  – функції Бесселя першого роду нульового і першого порядку відповідно,

$K_0(\beta)$ ,  $K_1(\beta)$  – модифіковані функції Бесселя другого роду нульового і першого порядку відповідно,



$\alpha = k_{ci}a$ ,  $\beta = k_{co}a$  – параметри, що залежать від геометрії та діелектричних властивостей досліджуваного зразка, а також від резонансної довжини хвилі в діелектричному резонаторі,

$a$  – радіус досліджуваного зразка,

$k_{ci}$ ,  $k_{co}$  – хвильові числа у радіальному напрямку для  $r < a$  і  $r > a$  відповідно.

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon - \left(\frac{l\lambda_0}{2L}\right)^2},$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda_0} \sqrt{\left(\frac{l\lambda_0}{2L}\right)^2 - 1},$$

де  $D$  – діаметр діелектричного резонатора,

$\lambda_0$  – резонансна довжина хвилі у вільному просторі,

$l$  – кількість півхвиль в аксіальному напрямку діелектричного резонатора,

$L$  – товщина діелектричного резонатора.

Визначивши перші корені характеристичного рівняння (2.6) –  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ , резонансну частоту –  $f_p$  та розміри діелектричного резонатора, можна обчислити діелектричну проникність:

$$\varepsilon = 1 + \left[ \frac{c}{\pi D f_p} \right]^2 (\alpha_1^2 + \beta_1^2).$$

Однією з модифікацій методу діелектричного резонатора є *метод порожнистого циліндричного резонатора*, який схематично зображений на рис. 2.9 [101, 102, 109 – 112]. За цим методом досліджуваний зразок поміщають всередину циліндричного металевого резонатора. Для вимірювань використовують моду  $TE_{018}$ . Тангенс кута діелектричних втрат вираховують за формулою:

$$\operatorname{tg} \delta = A \left( \frac{1}{Q_n} - \frac{1}{Q_n} \right), \quad (2.7)$$

де коефіцієнт  $A$  має значення дуже близьке до одиниці.

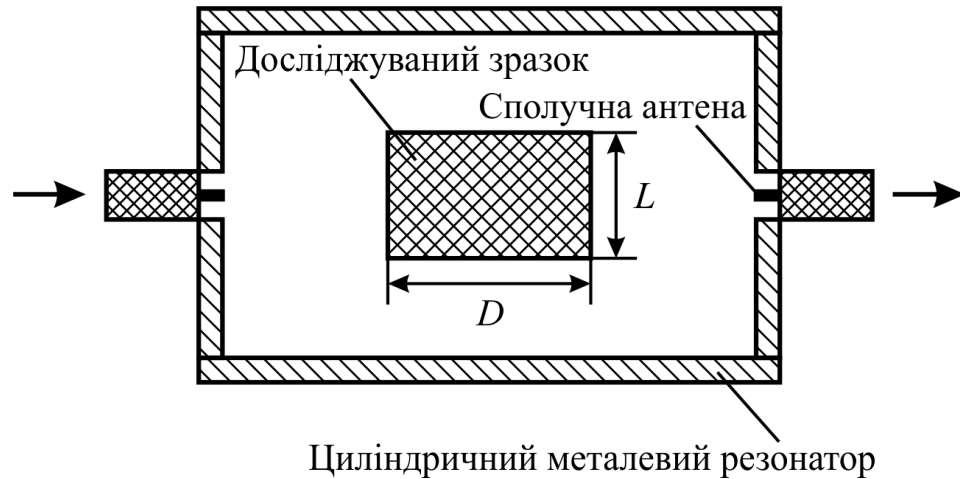


Рис. 2.9. Метод порожнистого циліндричного резонатора [68]

Метод порожнистого циліндричного резонатора має такі переваги порівняно із методом Хаккі–Колемана: відсутні втрати на випромінювання, оскільки зразок знаходиться всередині замкнутої порожнини; значно нижчі втрати на провідність, оскільки зразок не контактує із металевими екранами; вища точність вимірювання втрат (порядку  $10^{-5}$  [68]); менш жорсткі вимоги до розмірів зразка. Одним з недоліків цього методу є те, що зразок розміщується всередині замкнутої порожнини, і необхідна мода  $TE_{01\delta}$  може змішуватись з іншими модами, існуючими у металевій порожнині.

Граничні умови діелектрик–повітря, при визначенні діелектричної проникності за цим методом, мають вигляд [113]:

$$\frac{J_0(k_{ci}a)}{J_1(k_{ci}a)} = -\frac{k_{co}a}{k_{ci}a} \frac{1}{K_1(k_{co}a)} \left[ K_0(k_{co}a) + \frac{1}{k_{co}a} K_1(k_{co}b) \right], \quad (2.8)$$

де  $b$  – радіус металевій порожнини.

На відміну від методів Хаккі–Колемана та порожнистого циліндричного резонатора, за якими вимірюють сигнал, який пройшов крізь зразок ( $S_{21}$ ), за *методом хвильоводного резонансного відбивання* вимірюють відбитий від поверхні зразка сигнал, тобто параметр  $S_{11}$ . Схематично цей метод наведено на рис. 2.10. Досліджуваний зразок поміщають всередину прямокутного короткозамкненого резонатора. Короткозамикач роблять рухливим, щоб мати змогу отримати резонансний сигнал із найвищим розділенням. Для вимірювань використовують моду  $TE_{01\delta}$ . Даний метод, як і порожнистого циліндричного резонатора, застосовують для визначення параметрів матеріалів із малими втратами ( $\text{tg } \delta > 5 \cdot 10^{-5}$ ) [114, 115]. Тангенс кута діелектричних втрат вираховують за формулою (2.7), а власну добротність – за допомогою виразу [95]:

$$Q_n = \sqrt{\frac{P_x - P_{\min}}{P_{\max} - P_x}} \frac{2}{2 \pm \sqrt{P_{\min}} - \sqrt{P_{\max}}} \frac{f_0}{\Delta f_x}.$$

Цей метод дуже схожий на метод порожнистого циліндричного резонатора, за винятком того, що у ньому вища похибка вимірювання [94]. Розмір досліджуваного зразка приблизно такий же, як і для методу порожнистого циліндричного резонатора.

Граничні умови діелектрик–повітря, при визначенні діелектричної проникності за цим методом, мають вигляд [116]:

$$\frac{J_0(k_{ci}a)}{J_1(k_{ci}a)} = -\frac{k_{co}a}{k_{ci}a} \frac{1}{K_1(k_{co}a)} \left[ K_0(k_{co}a) + \frac{1}{2k_{co}a} K_1(k_{co}b) \right], \quad (2.9)$$

де  $2b$  – ширина поперечного перетину хвильовода. Частотні обмеження методів Хаккі–Колемана, порожнистого циліндричного резонатора та хвильоводного резонансного відбивання залежать від значення діелектричної

проникності досліджуваного матеріала, і можуть бути визначені за допомогою рівнянь (2.6), (2.8) і (2.9) відповідно.

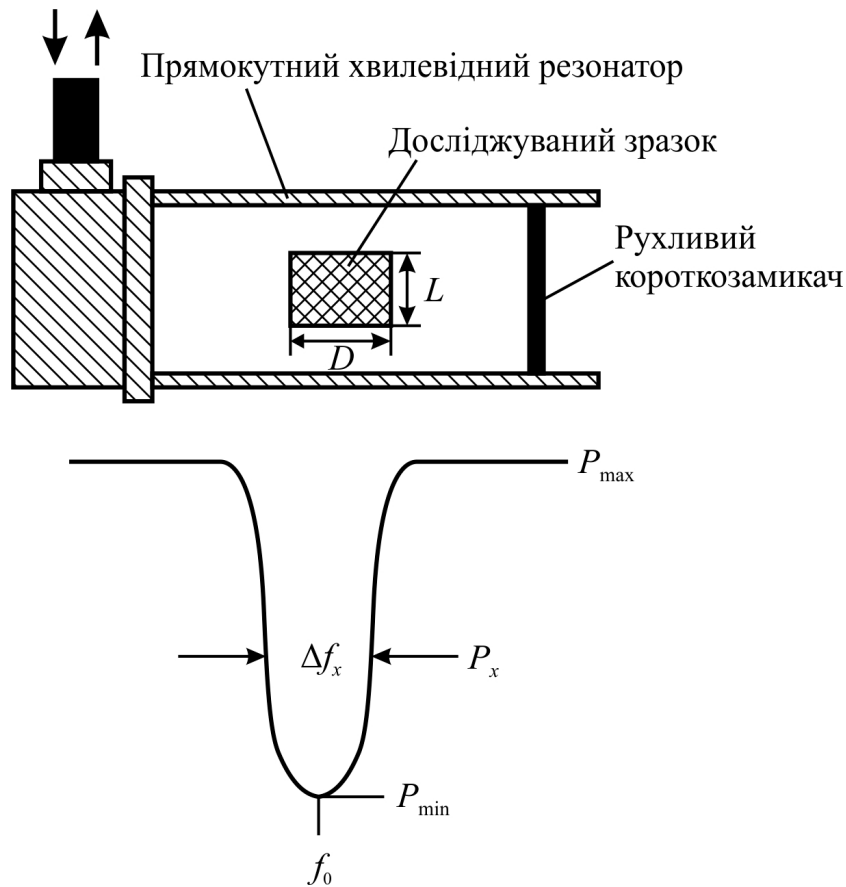


Рис. 2.10. Метод хвилеводного резонансного відбивання [68]

Окрім зазначених вище методів діелектричного резонатора, у яких використовують моду  $TE_{01\delta}$ , існує *метод складеного діелектричного резонатора*, який є зручним, точним і неруйнівним. Цей метод заснований на вимірюванні ефективної діелектричної проникності складеного діелектричного резонатора (СДР) у напрямі перпендикулярному або паралельному площині зразка (рис. 2.11).



Рис. 2.11. Загальний вигляд з'єднання частин діелектричного резонатора

Значення діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат у напрямі перпендикулярному площині зразка можуть помітно відрізнятися від цих значень в напрямі паралельному площині, тому вимірювання проводять в обох напрямках.

Метод складеного діелектричного резонатора застосовується для визначення мікрохвильових характеристик об'ємних діелектричних матеріалів (рис. 2.12).

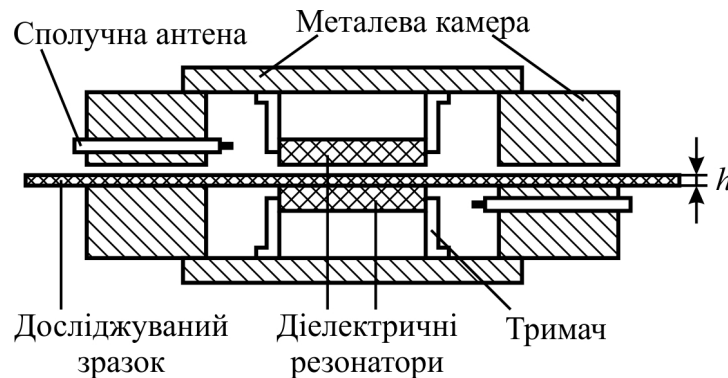


Рис. 2.12. Метод складеного діелектричного резонатора [68]

Дійсна частина комплексної діелектричної проникності може бути розрахована як [109, 117 – 119]:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{f_0 - f_3}{hf_0 K_3(\varepsilon', h)},$$

де  $h$  – товщина досліджуваного зразка,

$f_0$  – частота резонансу без зразка,

$f_3$  – частота резонансу із зразком,

$K_3$  – функція, яка залежить від значень  $\varepsilon'$  та  $h$ .

Для обчислення  $K_3$  за конкретних значень проникності й товщини використовують інтерполяцію.

Розрахунок тангенса кута діелектричних втрат проводять за формулою [109, 117 – 119]:

$$\operatorname{tg}\delta = A \left( \frac{1}{Q_n} - \frac{1}{Q_n} - \frac{1}{Q_b} - \frac{1}{Q_p} \right),$$

де  $Q_p$  – добротність із урахуванням втрат у діелектричному резонаторі,  
 $A$  – коефіцієнт, який характеризує відношення повної енергії, накопленої у резонансному вимірювальному пристрої, до енергії, накопленої у досліджуваному зразку.

Для вимірювання мікрохвильових характеристик матеріалів у лабораторії мікроелектроніки НВЧ була розроблена і виготовлена спеціальна вимірювальна камера (рис. 2.13). Через широку стінку хвилеводу пропущений полістироловий шток, до нижньої частини якого приклеєна половина діелектричного резонатора (ДР). Верхня частина штока зв'язана з індикатором годинникового типу, що має ціну поділки 1 мкм, так що можна орієнтовно зафіксувати 0,5 мкм. Друга частина ДР приклеюється до кварцевої опори. Тонка плівка клею (БФ–2) в місцях склеювання, в межах похибки вимірювача частоти, не впливає на положення резонансного піку. Переміщення здійснюється в один бік для запобігання похибці через люфт у пристрої переміщення штока. Циліндрична вимірювальна камера розрахована так, що в ній відсутні власні резонанси в області частот менше 11 ГГц.

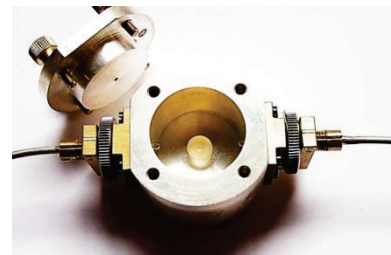
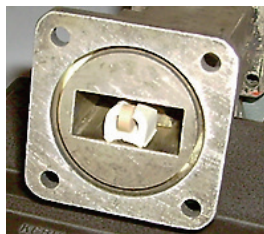


Рис. 2.13. Розташування діелектричного резонатора у хвилеводі та вимірювальному осередку

Одним із джерел похибки при вимірюваннях за допомогою СДР можуть бути відхилення від співвісності та паралельності частин резонатора при переміщенні (рис. 2.14).

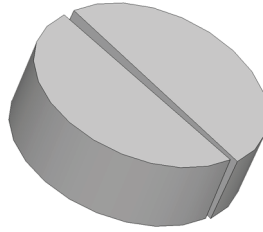


Рис. 2.14. Можлива неплоскопаралельність або неспіввісність частин складеного діелектричного резонатора

При неплоскопаралельності або неспіввісності менше  $3^\circ$ , відхилення частоти буде менше 0,01 %, причому при неспіввісності, коли проміжок 100 мкм, відхилення помітно менше, ніж при проміжку 2 мкм. При неплоскопаралельності менше  $3^\circ$ , відхилення частоти на порядок менше, ніж при неспіввісності [67]. Таким чином, для забезпечення максимальної точності вимірювання механіка вимірювальної приставки має бути виконана з максимальною точністю, без люфтів і поворотів.

Дослідження поведінки резонансної частоти від величини повітряного проміжку були проведені на СДР виготовлених з кераміки з діелектричною проникністю  $\epsilon = 35$  і  $\epsilon = 85$ . Результати вимірювань показані на рис. 2.15 і рис. 2.16.

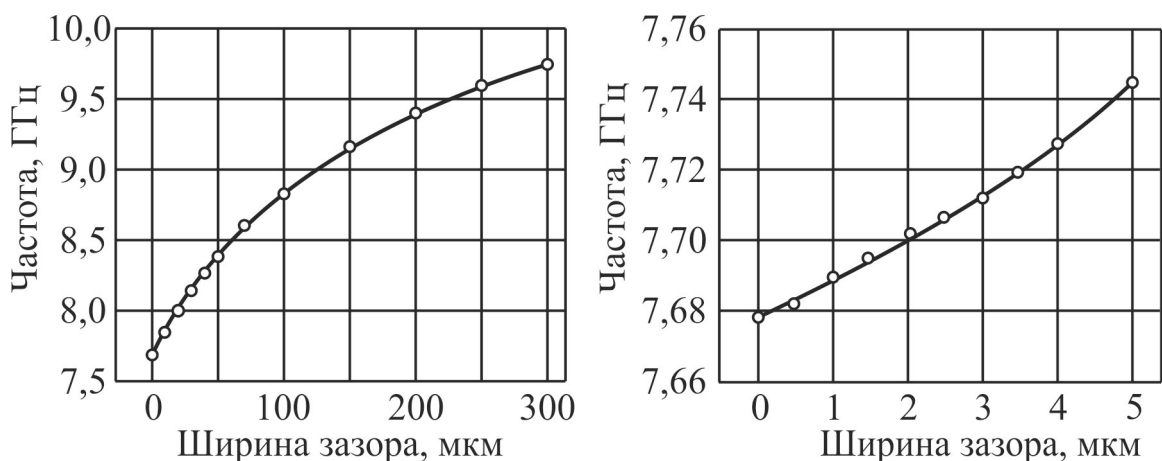


Рис. 2.15. Залежність резонансної частоти СДР з  $\epsilon = 35$  від величини повітряного проміжку

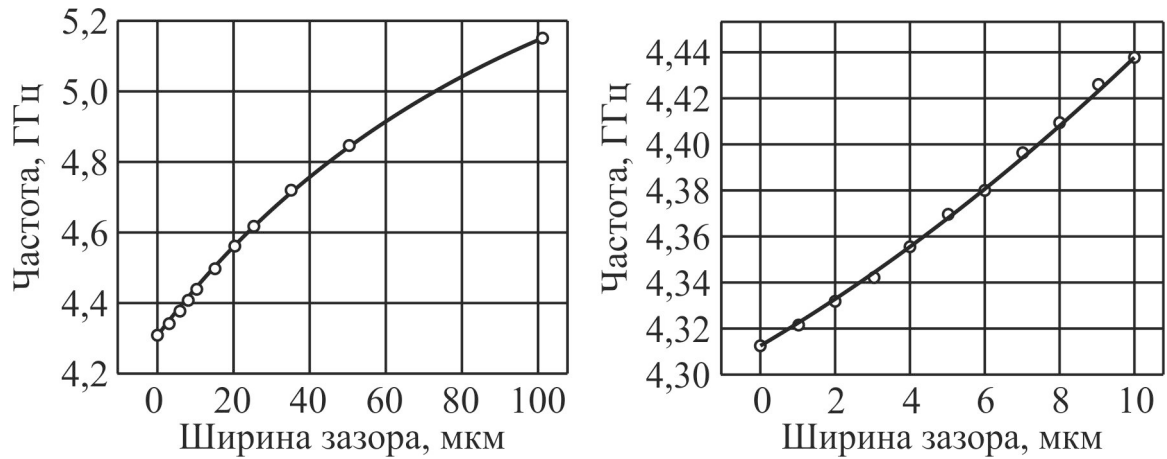


Рис. 2.16. Залежність резонансної частоти СДР з  $\varepsilon = 85$  від величини повітряного проміжку

Також можливе застосування СДР для вимірювання параметрів тонких плівок з полімерних матеріалів, у тому числі полімерів з наповнювачем, тобто композитів полімер–метал (рис. 2.17). Досліджуваний полімерний матеріал був розміщений у щілині між частинами складеного діелектричного резонатора і, таким чином, являв собою неоднорідність. СДР мав такі характеристики:  $f_{TE_{01}} = 6,387$  ГГц,  $D = 8,48$  мм,  $L = 4$  мм,  $\varepsilon = 34$  і  $Q_0 = 7200$  [120]. Властивості тонкої плівки значно впливають на характеристики СДР ( $Q$ ,  $\varepsilon_{eff}$  тощо). Результати вимірювань параметрів полімерних матеріалів, отримані з СДР, наведені в таблиці 2.5.

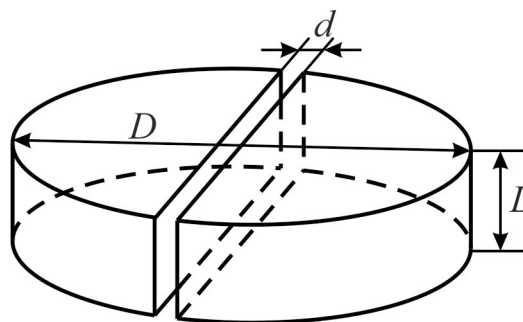


Рис. 2.17. Складений діелектричний резонатор з поперечною неоднорідністю



**Вимірювання СДР з поперечною неоднорідністю [120]**

Матеріал неоднорідності	$f$ , ГГц	$D$ , мм	$\varepsilon_{eff}^*$	$Q$
Початковий СДР	6,39	8,48	34	7200
Шелак	6,41	8,49	33,9	1700
Тефлонова плівка	6,49	8,51	33	7200
Клей БФ-2, не полімеризований	6,42	8,505	33,8	200
Клей БФ-2, полімеризований (повітря, 1 год)	6,36	8,49	34,4	550
Клей БФ-2, полімеризований (повітря, 20 год)	6,45	8,49	33,5	1600
Клей БФ-2, полімеризований ( $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 год, вимірювання через 10 год)	6,43	8,49	---	4800

\* проникність для СДР розраховується

Отже, методи діелектричного резонатора можна застосовувати для вимірювань параметрів матеріалів як із малим, так і з високим значенням діелектричної проникності й тангенсом кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta = 10^{-5} \dots 10^{-4}$ . За допомогою вимірювань методом діелектричного резонатора, проведених у лабораторії мікроелектроніки НВЧ, нами були отримані результати, які представлені у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

**Значення діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат у деяких кристалічних і керамічних матеріалах**

Матеріал	$\varepsilon$	$\text{tg } \delta$
GaAs	13	$2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\varepsilon_c$	11,6	$7 \cdot 10^{-5}$
MgO	9,9	$1,2 \cdot 10^{-4}$

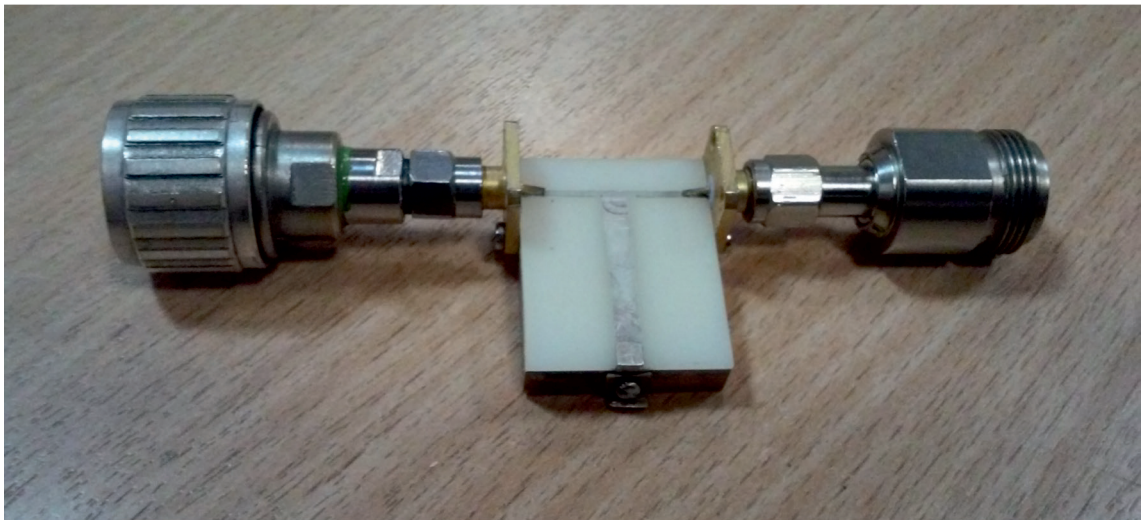
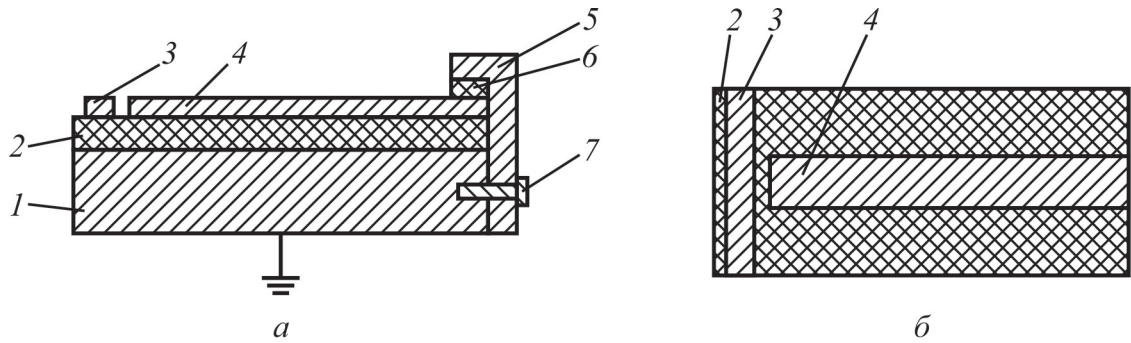
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	40	$6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	43	$8 \cdot 10^{-4}$
$\text{PbTiO}_3$	70	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$\text{PbZrO}_3$	90	$1 \cdot 10^{-3}$
$\text{TiO}_2$	100	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{CaTiO}_3$	150	$8 \cdot 10^{-4}$
$\text{SrTiO}_3$	300	$2,5 \cdot 10^{-3}$

## 2.5. Метод неоднорідного мікросмужкового резонатора

Метод неоднорідного мікросмужкового резонатора відноситься до групи резонансних методів вимірювання мікрохвильових параметрів діелектричних матеріалів [67, 121, 122]. Принцип вимірювання за даним методом базується на порівнянні резонансної частоти і добротності системи, яка містить досліджуваний зразок, із резонансною частотою і добротністю даної системи (базового резонатора) за відсутності досліджуваного зразка. За значенням зміщення резонансної частоти системи розраховують діелектричну проникність досліджуваного матеріалу, а за зміною добротності системи визначають його тангенс кута діелектричних втрат. Застосування цього методу потребує наявності вимірювальної комірки на основі базового резонатора із відомими характеристиками.

Для реалізації методу неоднорідного мікросмужкового резонатора було виготовлено комірку (рис. 2.18), яка представляє собою полосозагороджуючий фільтр на основі мікросмужкового резонатора [123, 124]. Конструкція фільтра така: на металевому електроді 1 розміщено діелектричну підкладку з полікору 2, на яку нанесено мікросмужкову лінію 3 та мікросмужковий опорний резонатор 4. Мікросмужкова лінія та резонатор розділені ємнісною щілиною. Досліджуваний зразок 6 розміщується на кінці опорного резонатора та фіксується за допомогою затискача 5. Гвинтом 7

затискач закріплюється на електроді  $I$  із утворенням електричного зв'язку між ними. Металевий електрод  $I$  заземлений. Описана вимірювальна комірка за допомогою коаксіального кабелю підключається до панорамного вимірювача (рис. 2.19).



в

Рис. 2.18. Структура вимірювальної комірки ( $a$  – вид збоку,  $б$  – вид зверху без затискача) та її фото ( $в$ )

У випадку малих втрат зв'язок між резонансними частотами мікросмужкового резонатора та ємністю може бути описаний за допомогою виразу [125, 126]:

$$\frac{1}{2\pi f_0 C} = 2Z_0 \frac{(-1)^{n-1} - \cos(\theta)}{\sin(\theta)},$$

де  $f_0$  – резонансна частота резонатора,

$Z_0$  – хвилевий опір резонатора,

$C$  – ємність резонатора,

$n$  – номер резонансної моди,

$\theta$  – електрична довжина резонатора.

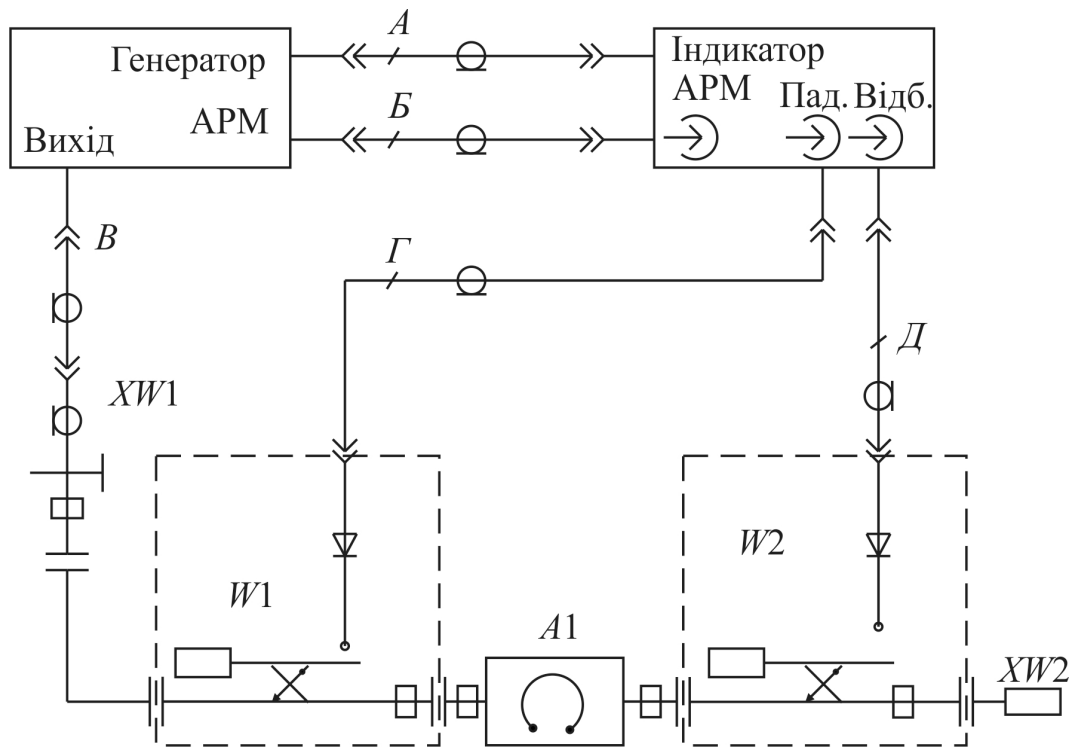


Рис. 2.19. Схема підключення вимірювальної комірки до панорамного вимірювача:

$A1$  – вимірювальна комірка;

$W1, W2$  – рефлектометри падаючої та відбитої хвиль;

$ХW1$  – коаксіальний перехід;

$ХW2$  – узгоджене навантаження;

$A, B, B, Г, Д$  – високочастотні кабелі

У свою чергу електрична довжина резонатора визначається виразом:

$$\theta = \frac{2\pi f_0 l}{v},$$

де  $l$  – довжина резонатора,

$v$  – швидкість розповсюдження електромагнітної хвилі в резонаторі.

Таким чином, знаючи характеристики та розміри мікросмужкового резонатора, а також його резонансні частоти без досліджуваного зразка та із зразком можна вирахувати ємність цього зразка, а за розмірами зразка і його ємністю – обчислити діелектричну проникність досліджуваного матеріалу.

Рівень діелектричних втрат у досліджуваному матеріалі можна обчислити за таким виразом:

$$\frac{1}{Q_{\Sigma}} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_s},$$

де  $\frac{1}{Q_{\Sigma}}$  – втрати у резонаторі із досліджуваним зразком,

$\frac{1}{Q_0}$  – втрати у базовому резонаторі,

$\frac{1}{Q_s}$  – втрати у досліджуваному зразку,

$\frac{1}{Q_m}$  – втрати у металі затискача.

У лабораторії мікроелектроніки НВЧ нами були проведені вимірювання НВЧ діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат керамічних діелектричних матеріалів методом неоднорідного мікросмужкового резонатора. Отримані результати наведені у таблиці 2.7.

Похибка вимірювань може бути зменшена шляхом збільшення точності вимірювання геометричних розмірів зразка, чого можна досягти двома шляхами: за рахунок вимірювання розмірів зразка більш точним методом або вибором для вимірювання максимально можливого розміру зразка (цей розмір обмежений діапазоном частот, у якому проводиться вимірювання, а також вибором відповідної моди зразка).

**Значення діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат у деяких керамічних матеріалах**

Матеріал	Експериментальні дані		Довідкові дані [127, 128]	
	$\epsilon$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	$\epsilon$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
TiO <sub>2</sub>	103	5,6	100	1,5...6
CaTiO <sub>3</sub>	143	9,4	150	6...18
SrTiO <sub>3</sub>	285	15	270...290	12...20

Метод вимірювання мікрохвильових втрат у діелектричних і композитних матеріалах на основі мікродіафрагмового резонатора використовується для оперативної оцінки якості діелектричних, композитних та напівпровідникових структур. Також даний метод вимірювання рекомендується для досліджень матеріалів у разі необхідності прикладання до зразків електричної напруги.

### **Висновки по розділу**

1. Існує багато методів вимірювання діелектричних параметрів матеріалів на НВЧ. Кожен з них має свої переваги та обмеження, тому правильний вибір методу вимірювання є важливою задачею. Автором дисертації обґрунтовано коректний вибір підходящого методу вимірювання, що залежить від значень дійсної і уявної частин діелектричної проникності, форми й розміру досліджуваного зразка, вимог до точності.
2. Нерезонансні методи можна використовувати в широкій смузі частот, вони застосовні для вимірювання тангенса кута діелектричних втрат у матеріалах із значним поглинанням ( $10^{-3} \dots 10^{-2}$ ). При використанні резонансних методів немає можливості змінювати частоту, але ці методи точніші при вимірюванні дійсної частини діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат у матеріалах з малим поглинанням. Дослідження

дисертанта показали, що методи об'ємного резонатора застосовні для вимірювання дійсної частини діелектричної проникності й потребують дуже малих розмірів досліджуваного зразка, але не підходять для вимірювання значень тангенса кута втрат менше, ніж  $10^{-3}$ . Методом Хаккі–Колемана можна вимірювати як дійсну частину діелектричної проникності, так і тангенс кута втрат, якщо його значення не менше  $10^{-4}$ . Методи циліндричного об'ємного резонатора, складеного діелектричного резонатора та хвилеводного резонансного відбивання мають найкращу точність при вимірюванні тангенса кута втрат ( $\sim 10^{-5}$ ).

3. Як показано у роботі, метод неоднорідного мікросмушкового резонатора дає можливість вимірювати діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат матеріалів із прийнятною точністю та не потребує складної підготовки дослідних зразків. Похибку вимірювань можна зменшити шляхом збільшення точності вимірювання геометричних розмірів зразка. Також даний метод вимірювання рекомендується для досліджень матеріалів у разі необхідності прикладання до зразків електричної напруги.
4. У дисертації для вимірювання параметрів композитних матеріалів полімер–метал застосовувався метод передавання–відбивання, а для керамічних і кристалічних пара- й сегнетоелектриків – переважно, методи короткого замикання, передавання–відбивання, діелектричного резонатора та неоднорідного мікросмушкового резонатора.
5. Отримані автором результати наведено у таблицях 1.2, 2.3, 2.4, 2.6 і 2.7.

### РОЗДІЛ 3

## ТЕРМОСТАБІЛЬНІ МІКРОХВИЛЬОВІ ДІЕЛЕКТРИКИ

Діелектричні матеріали використовують як структурні елементи інтегральних схем, наприклад, підзаслінний діелектричний шар у транзисторах, накопичувальні конденсатори, міжелементна ізоляція, захисні покриття, підкладка, та для виготовлення НВЧ-компонентів, таких як мікросмушкові лінії, електричні конденсатори, діелектричні резонатори, антени, фазообертачі, модулятори, детектори тощо. Саме виготовлення діелектричних резонаторів є найбільш частим використанням діелектриків. У даний час, розроблено велику кількість резонансних пристроїв НВЧ (рис. 3.1) [129].

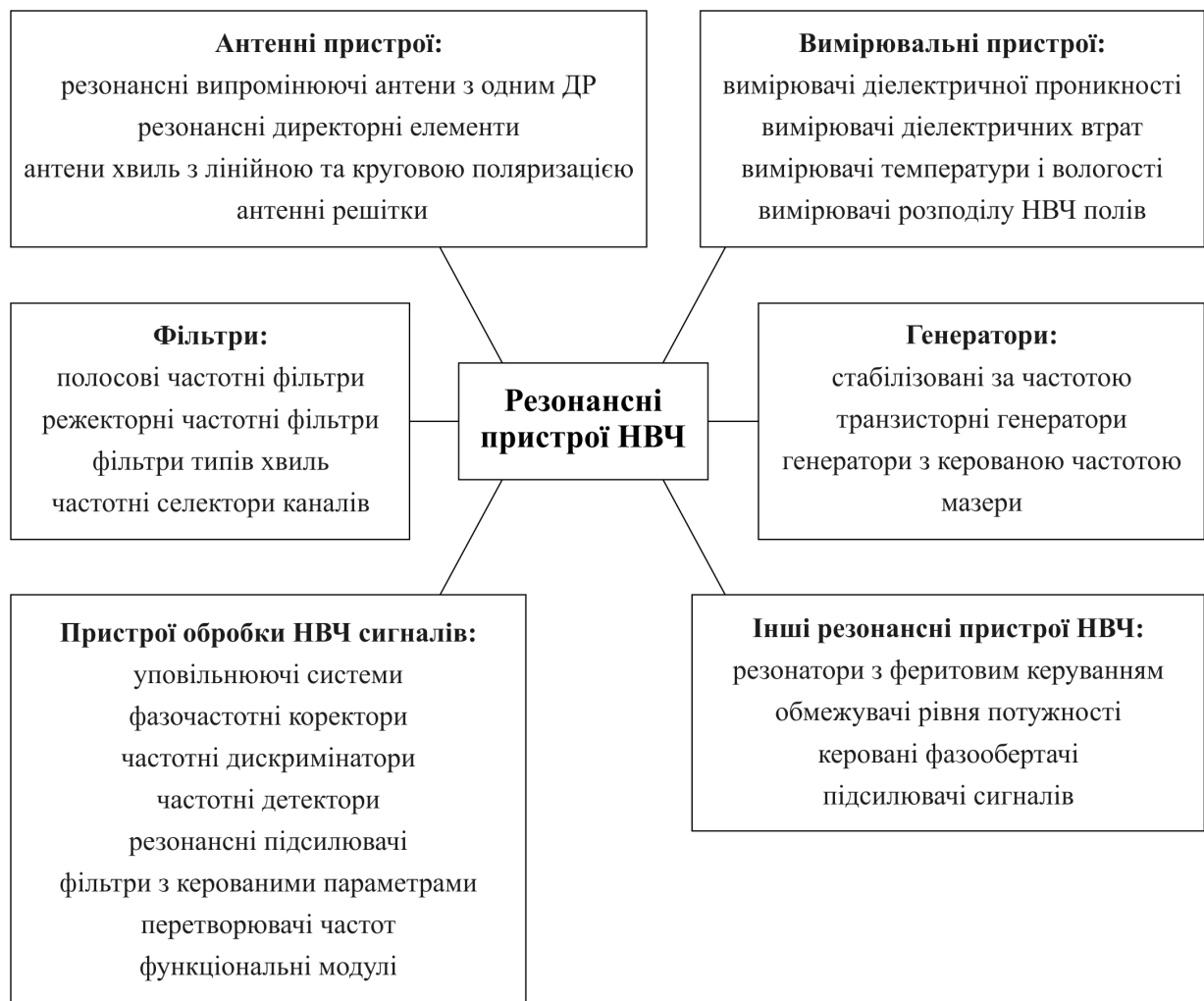


Рис. 3.1. Застосування резонансних пристроїв НВЧ



Однією з важливих характеристик пристроїв НВЧ діапазону (і, зокрема, діелектричних резонаторів) є термостабільність їх параметрів. Для забезпечення термостабільності застосовують термостатування, зміну конструкції елементів приладів для компенсації відхилення від початкових значень термозалежних параметрів, використання термостабільних матеріалів тощо.

Для пасивного термостатування необхідні додаткові матеріали, що збільшує масу, розмір і вартість приладу. Активне термостатування (системи охолодження та нагрівання) значно збільшує енергоспоживання. До того ж термостатування не завжди може бути застосовано через конструкцію приладу. Таким чином, зовнішня термостабілізація хоч і можлива, але небажана.

Термостабільність параметрів діелектричних резонаторів залежить від властивостей матеріалу, з якого його виготовлено, –  $\text{ТК}\epsilon$  і  $\text{ТК} \text{tg}\delta$  [130]:

$$\text{ТК}f = \frac{1}{f_0} \frac{\Delta f_0}{\Delta T} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon} \frac{\Delta \epsilon}{\Delta T} - \alpha_T = -\frac{1}{2} \text{ТК}\epsilon - \alpha_T,$$

$$\text{ТК}Q_0 = \frac{1}{Q_0} \frac{\Delta Q_0}{\Delta T} = -\frac{1}{\text{tg}\delta} \frac{\Delta \text{tg}\delta}{\Delta T} = -\text{ТК} \text{tg}\delta,$$

де  $f_0$  – резонансна частота,

$Q_0$  – власна добротність,

$\alpha_T$  – температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Компенсації відхилення від початкових значень термозалежних параметрів можна досягти конструктивними змінами. Нами у лабораторії мікроелектроніки НВЧ було розроблено метод термостабілізації резонансної частоти діелектричних резонаторів шляхом використання складених діелектричних резонаторів (рис. 3.2), виготовлених із матеріалу з додатним коефіцієнтом теплового розширення  $\alpha_T$  [131]. Основний принцип

термостабілізації полягає у компенсації зміщення резонансної частоти зміною лінійних розмірів ДР і ефективної діелектричної проникності системи при зміні температури.

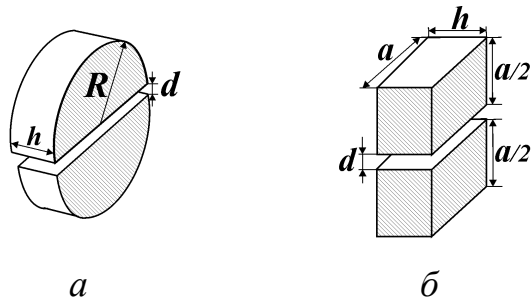


Рис. 3.2. Складені ДР циліндричної (а) та прямокутної (б) форми

Особливістю СДР є керований повітряний зазор  $d$  між двома діелектричними частинами резонатора в площині, перпендикулярній до напрямку силових ліній електричного поля. Резонансна частота цього типу резонатора залежить від ширини повітряного зазору (рис. 3.3 і рис. 3.4).

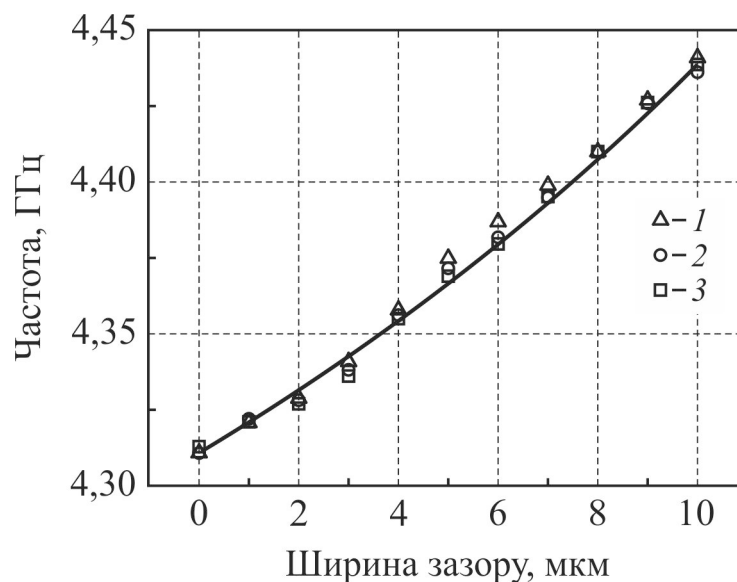


Рис. 3.3. Залежність резонансної частоти від ширини зазору для трьох різних складених діелектричних резонаторів

Наявність такої неоднорідності як повітряний зазор спотворює поле діелектричного резонатора, що приводить до зміни його характеристик.

Змінюючи властивості такої неоднорідності можна керувати характеристиками всієї системи.

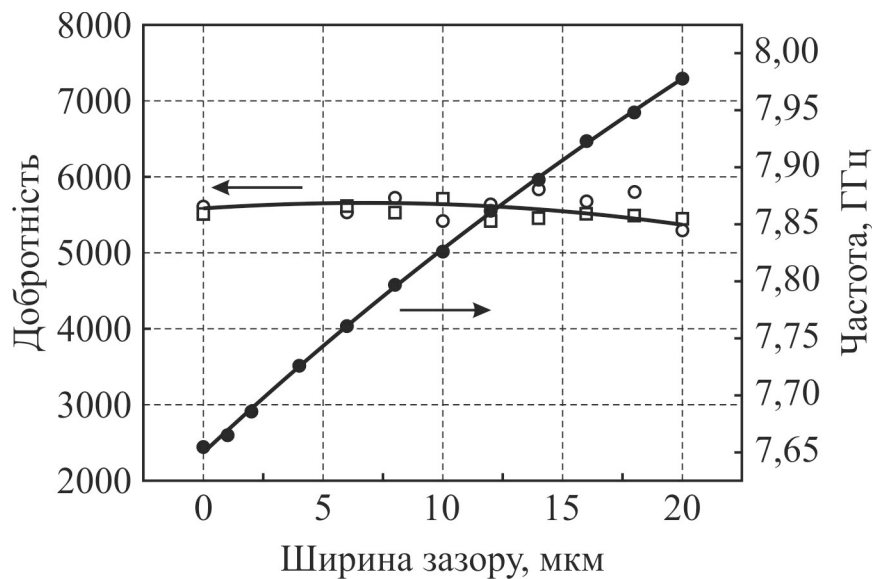


Рис 3.4. Залежність резонансної частоти та добротності від ширини зазору

Діелектрики типів рутилу ( $\text{TiO}_2$ ) і перовскіту ( $\text{CaTiO}_3$ ) мають  $\varepsilon \geq 100$ , високу добротність і низьку вартість. Їх можна було б використовувати у пристроях, які працюють на дециметрових хвилях, якби вони були термостабільними. Однак, ці діелектрики мають достатньо великий від'ємний тепловий коефіцієнт діелектричної проникності (ТК $\varepsilon$ ).

За допомогою використання складеного ДР, виготовленого з матеріалу із додатним коефіцієнтом теплового розширення  $\alpha_T$ , можна досягти термостабільності резонансної частоти ДР. При цьому зберігається висока добротність і малий розмір СДР. Один з варіантів «самостабілізованого» СДР показано на рис. 3.5.

Обидві половинки СДР приклеювались на тонку кварцеву підкладку таким чином, щоб температурна деформація матеріалу ДР могла зменшити або збільшити ширину повітряного зазору. Надзвичайно висока чутливість резонансної частоти СДР до розміру цього зазору (рис. 3.3 і рис. 3.4) використовується для температурної «самокомпенсації».

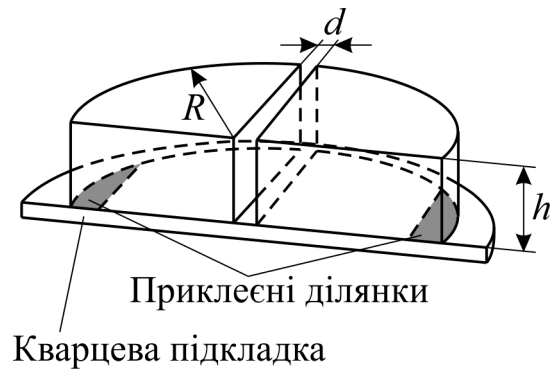


Рис. 3.5. Поперечний переріз термостабілізованого ДР

Температурний коефіцієнт резонансної частоти СДР ( $TКf$ ) є складною функцією  $TК\epsilon$  і  $\alpha_T$  матеріалу, а також функцією розмірів СДР.

Експериментальна перевірка була проведена з великою кількістю конструкцій СДР. Були випробувані різні способи кріплення половинок резонатора, різні клеї та області, покриті клеєм. Деякі експериментальні результати представлені на рис. 3.6.

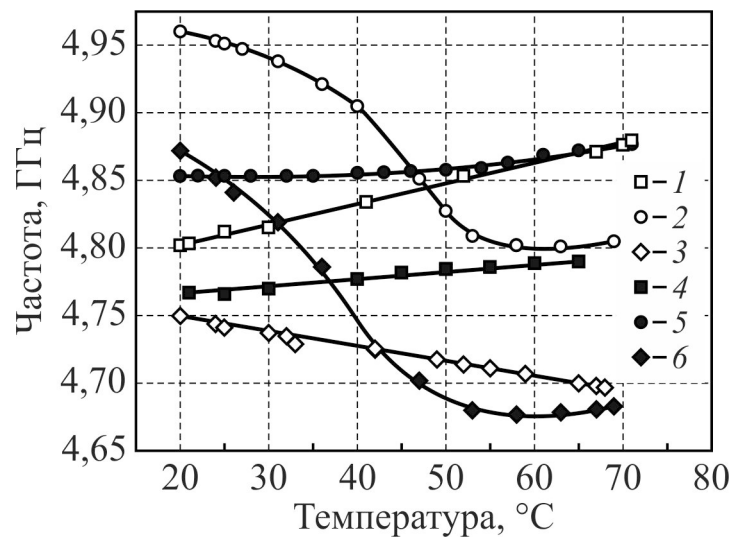


Рис. 3.6. Температурні залежності резонансних частот ДР:

1 – цілий ДР з  $TКf > 0$ ;

2 – 6 – складені ДР, подібні до показаних на рис. 3.5, з різними типами кріплення (крива «5» –  $TКf \approx 0$ )

У той же час, можна збільшити застосовність запропонованого способу шляхом внесення деяких конструктивних змін. Наприклад, змінивши симетричне положення зазору в резонаторі на несиметричне (рис. 3.7, рис. 3.8). Можна також змінити метод кріплення, використовуючи зв'язуючі компоненти з різними коефіцієнтами теплового розширення тощо.

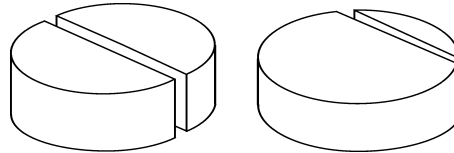


Рис. 3.7. СДР з двох однакових частин (зліва) і несиметричний СДР (справа)

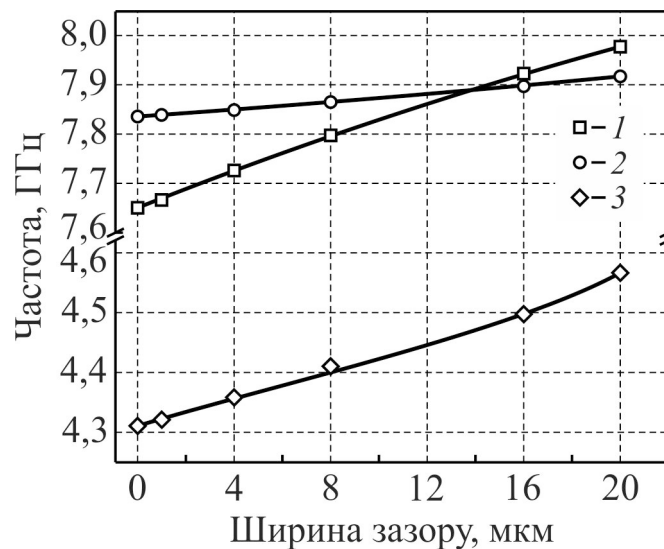


Рис. 3.8. Залежність резонансної частоти від ширини зазору:

- 1 – симетричний СДР з  $\epsilon = 35$ ;
- 2 – несиметричний СДР з  $\epsilon = 35$ ;
- 3 – симетричний СДР з  $\epsilon = 85$

У наведених експериментах, температурна самостабілізація СДР, в першу чергу, застосовувалася для кераміки із значною  $\epsilon$ . Зазначені матеріали застосовні для діапазону частот 0,5...3 ГГц. Тим не менш, є багато інших діелектриків, які мають низьку вартість, високу добротність і  $\epsilon = 15...30$ , які будуть використовуватися як ДР в діапазоні частот від 10...40 ГГц, якщо

резонансна частота пристрою буде термостабільною. Очевидно, що запропонований нами метод може бути використаний для забезпечення температурної самокомпенсації резонансної частоти в СДР, виготовлених з цих матеріалів.

Однак, подібні методи термостабілізації можуть значно ускладнити технологію виготовлення НВЧ приладів. Тому достатньо актуальним способом створення систем із незалежними від температури параметрами є використання термостабільних матеріалів.

Кераміка з високою діелектричною проникністю і відносною термостабільністю, яку використовують у різних галузях електроніки, має багато варіантів складів. При цьому, існує різка відмінність між методами спікання відносно низькочастотних і надвисокочастотних діелектриків з високою проникністю. В обох випадках утворюються деякі тверді розчини або суміші.

Використовувана як конденсатори, актюатори й піроелектрики, відносно низькочастотна кераміка будується на базі розмитого фазового переходу в сегнетоелектриках, які мають  $\epsilon > 10^4$  через невпорядковані полярні кластери іонного типу. Ці кластери характеризуються широким розподілом часів релаксації, який розширюється до мікрохвильової області та зумовлює високі діелектричні втрати.

Від мікрохвильових діелектриків зазвичай потрібна дуже висока термостабільність, і для їх виробництва необхідна досить складна технологія. Термостабільні НВЧ діелектрики з малими втратами часто використовуються як діелектричні резонатори і фільтри: низькі втрати забезпечують їх високу добротність –  $Q \sim (\text{tg } \delta)^{-1}$ . Таким чином, на думку автора, розуміння фізичної природи термостабільності й втрат у цій кераміці має велике значення. Можливість поєднання в одному матеріалі малих діелектричних втрат на НВЧ ( $\text{tg } \delta < 10^{-3}$ ) і високої проникності ( $\epsilon \sim 100$ ), яка практично не залежить від температури ( $\text{TK}\epsilon = \epsilon^{-1} d\epsilon/dT < 10^{-5}$ ), потребує фізичного обґрунтування [132]. В усіх відомих фізичних моделях [29, 133, 134], вимога наявності

низьких втрат і нульового температурного коефіцієнта  $\epsilon$  знаходиться у протиріччі з високою діелектричною проникністю на НВЧ. Проте, обмежуючі дані про можливу високу  $\epsilon$  і низький  $\text{tg } \delta$  для термостабільної НВЧ кераміки досі невідомі. Тому пояснення природи термостабільності НВЧ діелектриків з високим  $\epsilon$ , а також їх втрат є актуальним питанням.

### 3.1. Природа термостабільності у діелектриках

Існує багато механізмів поляризації, які зумовлюють діелектричну проникність певного матеріалу, але в діапазоні НВЧ тільки деякі з цих механізмів роблять внесок у проникність (рис. 3.9). У будь-якому матеріалі існує електронна поляризація, яка є єдиним механізмом, що має достатньо часу слідувати за оптичними частотами; тому відповідна проникність позначається як  $\epsilon_{opt}$ . Більш інерційною є іонна пружна поляризація. Вона занадто повільна для видимого оптичного діапазону, але достатньо швидка для далекого інфрачервоного діапазону електромагнітних хвиль; її внесок у діелектричну проникність позначається як  $\epsilon_{ir}$ . Обидва ці механізми поляризації визначають мікрохвильову діелектричну проникність  $\epsilon_{mw}$ .

Як показано на рис. 3.9, інші механізми поляризації, як правило, занадто повільні: міграційна поляризація із проникністю  $\epsilon_{migr}$  запізнюється вже на частоті вище 1 кГц, а релаксаційна поляризація ( $\epsilon_{rel}$ ) не може дати внеску в діелектричну проникність вище частоти 100 МГц. Однак, існують дуже специфічні діелектрики – сегнетоелектрики, у яких фундаментальні процеси поляризації відбуваються саме у мікрохвильовому діапазоні (ці особливості не показані на рис. 3.9).

Кристали й кераміку різного складу із високою діелектричною проникністю широко використовують у сучасній електроніці. Лінійні термостабільні діелектрики з малими втратами становлять значний інтерес для різних областей НВЧ техніки. Їх використовують як мікрохвильові

підкладки, діелектричні резонатори, діелектричні хвилеводи та діелектричні антени.

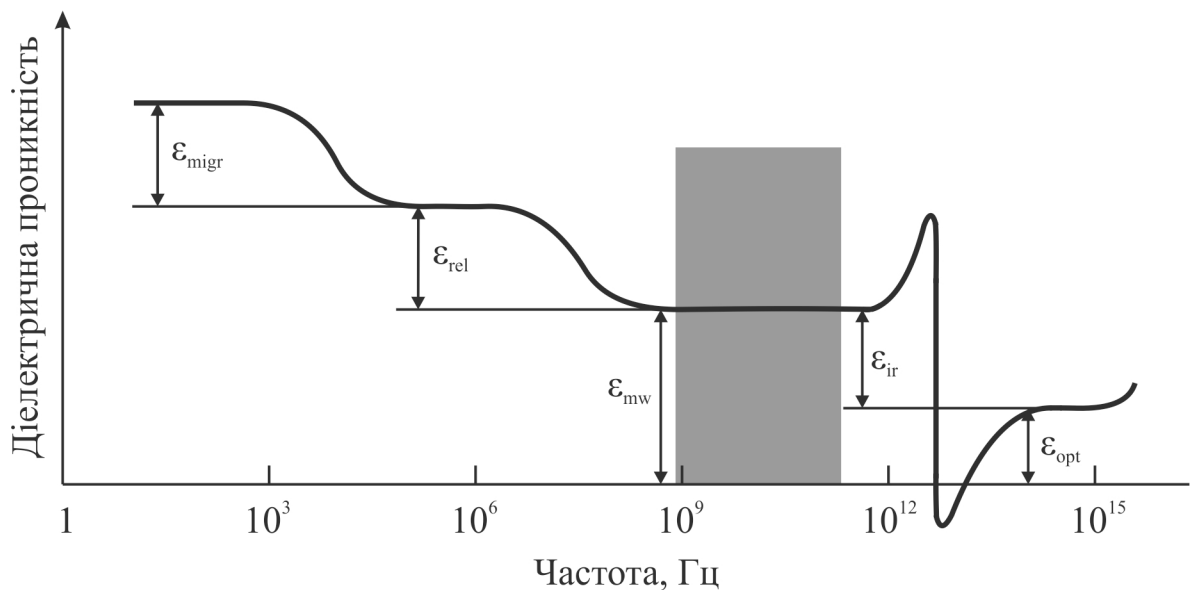


Рис. 3.9. Типова частотна залежність діелектричної проникності, показано внесок у проникність від різних механізмів поляризації; мікрохвильовий діапазон затемнений

Для техніки НВЧ необхідні такі мікрохвильові діелектричні матеріали, у яких поєднуються малі діелектричні втрати ( $\text{tg } \delta < 10^{-3}$ ), висока діелектрична стала ( $\epsilon_{mw} \sim 50 \dots 150$ ) із достатньою температурною стабільністю ( $\text{TK}\epsilon = \epsilon^{-1} d\epsilon/dT \rightarrow 0$ ) [135]. На перший погляд, ці вимоги фізично несумісні, тому що тільки електронна та іонна поляризації можуть робити внесок у діелектричну проникність у мікрохвильовому діапазоні.

Автор зауважує, що високе значення  $\epsilon$  без істотного поглинання електричної енергії на частотах 1...100 ГГц у кристалах і електрокераміці може бути реалізовано тільки за рахунок малоінерційних механізмів поляризації. Проте, ці механізми зазвичай (за рідкісними винятками) не можуть забезпечити великого і незалежного від температури значення  $\epsilon$  одночасно.



### 3.1.1. Порівняння механізмів поляризації

#### Діелектрична поляризація в кристалах

Діелектричні внески від різних швидких механізмів поляризації порівнюються на рис. 3.10. Оптична (електронна) поляризація виникає внаслідок пружного зміщення електронних орбіт. Будучи малоінерційним, цей механізм поляризації може забезпечити як малі втрати на НВЧ, так і високу температурну стабільність: температурний коефіцієнт  $TK\epsilon_{opt} < -10 \text{ ppm/K}$  (рис. 3.10, крива 1).

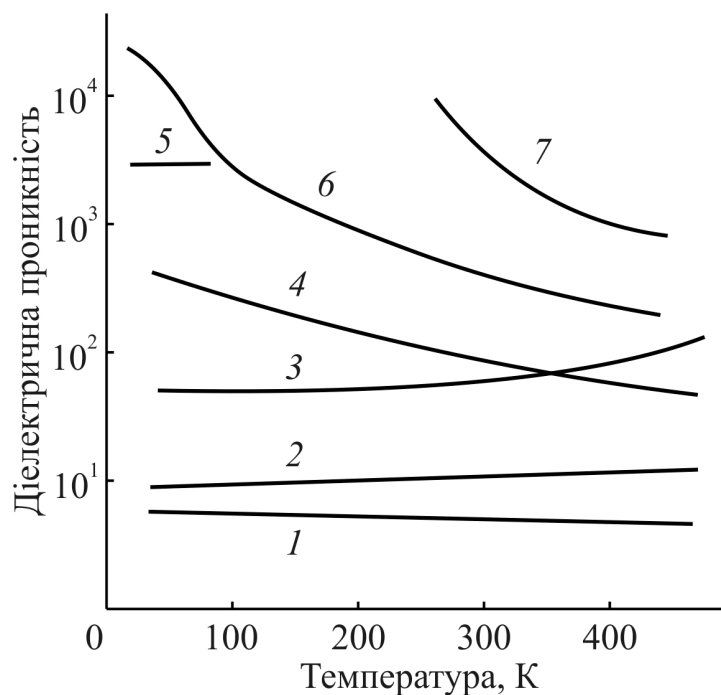


Рис. 3.10. Типова температурна залежність діелектричної проникності для різних діелектриків:

- 1 – випадок оптичної поляризації;
- 2 – випадок оптичної та інфрачервоної поляризації;
- 3 – монодоменний сегнетоелектрик;
- 4 – «жорсткий» параелектрик ( $\text{CaTiO}_3$ );
- 5 – кристал TTF–TCNQ;
- 6 – «м'який» параелектрик ( $\text{SrTiO}_3$ );
- 7 – типовий сегнетоелектрик у параелектричній фазі:  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  [29]

Однак діелектричний внесок від оптичної поляризації є відносно малим (зазвичай  $\epsilon_{opt} < 6$ ). У НВЧ-техніці у якості діелектриків з оптичною поляризацією використовують тефлон ( $\epsilon = 2$ ) і полістирол ( $\epsilon = 2,5$ ). Кристали високорезистивного кремнію, які іноді використовують як підкладки в мікрохвильовій мікроелектроніці, також мають тільки електронну поляризацію, але з  $\epsilon = 11,5$ .

Механізм інфрачервоної (іонної) поляризації можливий тільки в кристалах з іонним зв'язком (наприклад, у лужно-галоїдних кристалах). Іонна поляризація є значною у великому класі оксидів металів і халькогенідів. Напівпровідники класів  $A^{III}B^V$  і  $A^{II}B^{VI}$  також є частково іонними кристалами.

Як і електронна поляризація, інфрачервона поляризація робить діелектричний внесок  $\epsilon_{ir}$  з малими мікрохвильовими втратами та, іноді, проявляє прийнятну термостабільність  $\epsilon$  (крива 2 на рис. 3.10). У цьому випадку, внесок від оптичної поляризації  $\epsilon_{opt}$  з невеликим, але від'ємним  $TK\epsilon_{opt}$  частково компенсує додатний тепловий коефіцієнт  $TK\epsilon_{ir} < +100 \text{ ppm/K}$ . Тим не менш, у більшості іонних кристалів  $\epsilon_{ir} = 6 \dots 12$ , що не є достатнім для деяких практичних застосувань на НВЧ (резонатори, фільтри тощо). У оксидах і халькогенідах можна спостерігати аналогічну за значенням діелектричну проникність на НВЧ:  $\epsilon_{mw} = \epsilon_{opt} + \epsilon_{ir} = 5 \dots 15$ . Однак, в деяких оксидах, таких як  $Al_2O_3$  (де  $\epsilon_{mw} \sim 12$ ) температурна стабільність є достатньою ( $TK\epsilon \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). Через невеликі втрати й високу теплопровідність, полікристалічний  $Al_2O_3$  (полікор) і монокристалічний  $Al_2O_3$  (сапфір) широко використовують у НВЧ-техніці, незважаючи на не дуже велику  $\epsilon_{mw}$ .

У таблиці 3.1 наведені НВЧ-параметри багатьох іонних кристалів (крім водорозчинних лужних галоїдів). Деякі з них мають достатньо велику діелектричну проникність.

**Параметри діелектричних кристалів  
за частоти 10 ГГц і температури 300 К [29]**

Кристал	$\epsilon$	$TK\epsilon \times 10^6, K^{-1}$	$tg \delta \times 10^4$
SiO <sub>2</sub> , $\epsilon_c$	4,6	40	~1
MgO	9,9	80	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\epsilon_c$	11,6	130	0,7
GaAs	13	180	20
Bi <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>	16	180	30
TeO <sub>2</sub> , $\epsilon_c$	24	50	5
TiCl	30	-200	5
LaAlO <sub>3</sub>	27	90	~1
PrAlO <sub>3</sub>	25	50	0,8
NdAlO <sub>3</sub>	22	70	0,5
EuAlO <sub>3</sub>	21	200	~1
SmAlO <sub>3</sub>	19	90	-
Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>	40	40	60
Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>	43	110	80
Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub>	44	40	40
$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , $\epsilon_c$	50	100	100
TiO <sub>2</sub> брукіт, $\epsilon_c$	66	-50	~10
TiO <sub>2</sub> брукіт, $\epsilon_a$	78	-200	~10
TiO <sub>2</sub> рутил, $\epsilon_c$	170	-1000	~10
TiO <sub>2</sub> рутил, $\epsilon_a$	80	-400	5
BaTiO <sub>3</sub> гексагональний, $\epsilon_a$	300	-600	200
BaTiO <sub>3</sub> гексагональний, $\epsilon_c$	70	-50	50

Механізм іонної поляризації забезпечує  $\epsilon \sim 10$  у більшості іонних кристалів з додатним  $\text{TK}\epsilon > +10^2 \text{ ppm/K}$  (табл. 3.1). Дуже рідко в іонних кристалах  $\epsilon$  перевищує 20; кристали складних оксидів є діелектриками з підвищеною  $\epsilon$ , але також і з великим  $\text{TK}\epsilon$ . До таких речовин належать, поперше, оксид вісмуту і поряд з ним кристали сілленіта ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  та інші) з  $\epsilon_{mw} \sim 40$ , і, по-друге, монокристали рідкісноземельних алюмініатів ( $\text{LnAlO}_3$ , де  $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Eu, Gd}$ ) з  $\epsilon_{mw} = 20 \dots 30$ . Деякі з цих кристалів використовують у мікрохвильовій техніці, наприклад, як підкладки для високотемпературних надпровідникових плівок. Тим не менш, у  $\text{LnAlO}_3$  діелектрична проникність занадто мала для їх застосування в якості мікрохвильових діелектричних резонаторів, для яких потрібна  $\epsilon \sim 40$  на сантиметрових,  $\epsilon \sim 100$  на дециметрових і  $\epsilon > 100$  на метрових хвилях (у всіх випадках  $\text{TK}\epsilon$  має бути близьким до нуля).

Інші кристали, наведені в табл. 3.1, мають неприйнятний температурний коефіцієнт. Серед цих матеріалів найбільш цікавим автор вважає діоксид титану. Його було вивчено як у формі брукіту, так і у формі рутилу. В обох випадках  $\epsilon_{mw}$  була значною, втрати малі, але занадто великий від'ємний  $\text{TK}\epsilon$ . Тим не менш, саме рутил часто використовується як базовий матеріал для створення НВЧ кераміки.

Параелектрики типу зміщення, а також антисегнетоелектрики й сегнетоелектрики є матеріалами із дуже значною та неінерційною іонною поляризацією. Стосовно сегнетоелектриків треба зауважити, що тільки монодоменні кристали з дуже високою температурою Кюрі здатні забезпечити  $\epsilon_{mw} = 30 \dots 100$  на НВЧ, наприклад,  $\text{LiNbO}_3$  або  $\text{LiTaO}_3$  (табл. 3.2). Монодоменні кристали «жорстких» сегнетоелектриків типу зміщення (сегнетоелектрики з високою температурою Кюрі) мають не дуже значні втрати ( $\text{tg } \delta < 10^{-3}$ ) і додатний  $\text{TK}\epsilon$  (рис. 3.10, крива 3). Кристали «м'яких» сегнетоелектриків, таких як  $\text{BaTiO}_3$ , мають підвищені втрати й нетермостабільні.

**Параметри сегнето- й параелектричних кристалів  
за частоти 10 ГГц і температури 300 К [29]**

Кристал	$\epsilon$	ТК $\epsilon$ $\times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta$ $\times 10^3$
LiTaO <sub>3</sub>	43	300	4
LiNbO <sub>3</sub> , $\epsilon_a$	50	200	3
KTaO <sub>3</sub>	110	-600	8
NaNbO <sub>3</sub>	200	1000	20
SrTiO <sub>3</sub>	300	-3000	25
BaTiO <sub>3</sub> тетрагональний, $\epsilon_a$	1200	300	60
BaTiO <sub>3</sub> тетрагональний, $\epsilon_c$	100	100	5

Стосовно антисегнетоелектриків типу зміщення (таких як NaNbO<sub>3</sub> та PbZrO<sub>3</sub>) треба відмітити, що вони мають високу діелектричну проникність і відносно низькі діелектричні втрати. Крім того, вони мають достатньо великий додатний ТК $\epsilon$ : за припущенням автора, їх можна використовувати для термостабілізації НВЧ параелектриків, у яких ТК $\epsilon$  також великий, але від'ємний (рис. 3.10, криві 4, 6, 7).

Як видно з рис. 3.10, крива 5, є теоретична можливість створення термостабільних діелектриків, використовуючи електронну поляризацію неупорядкованої ґратки, де очікувався, але не здійснився фазовий перехід у надпровідну фазу. Справа у тому, що для розробки високотемпературних надпровідників перспективними матеріалами є кристали з високою густиною екситонних станів. Теоретично, можливий механізм притягання електронів за допомогою екситонного обміну. При такому механізмі, в принципі, надпровідність може бути отримана навіть за температури 300 К (у даний час високотемпературної надпровідності досягають за температури близько 200 К).

При обговоренні можливості надпровідності термін «екситон» слід тлумачити широко: він означає будь-яке поляризаційне збудження в електронній підсистемі кристала, у тому числі різні коливальні моди об'ємного або поверхневого типу. Оскільки класичні надпровідники є тривимірними металами, а екситони можуть розповсюджуватися тільки в діелектриках, то екситонний надпровідник має бути як металом, так і діелектриком, представляючи систему «кристал у кристалі». Ця підсистема являє собою комплексну речовину, в якій металева підсистема робить можливим вільне переміщення електронів, у той час як діелектрична підсистема є середовищем для поширення екситонів, які зв'язують електронні пари. У цьому випадку, розмірність матерії має зменшитися.

Серед інших можливостей, екситонний механізм зв'язування електронів можна реалізувати в одновимірній системі (1D, «голчастий» кристал). Це, наприклад, довга високопровідна молекулярна нитка з легко поляризованими бічними радикалами, які можуть забезпечити притягання електронів провідності через екситонну передачу. Наявність екситонів уможливорює появу високотемпературної надпровідності, оскільки вони можуть компенсувати кулонівське відштовхування електронів. Проте, отримати надпровідність в 1D-кристалі практично неможливо через флуктуації (так звана, заборона Р. Пайерлса).

Тим не менш, у 1D системах фазовий перехід з квазі-металевої фази до діелектричної фази з високою діелектричною проникністю можливий. Наші експерименти показують, що квазі-одновимірна високопровідна система за низьких температур перетворюється в діелектрик.

Розглянемо модель квазі-одновимірного металу. У деяких 1D голчастих кристалах за достатньо високих температур (50...150 К) спостерігається великий температурний пік провідності (рис. 3.11, *a*), за якого  $\sigma(T)$  значно вища, ніж провідність будь-якого високопровідного металу (наприклад, міді або срібла). Можна припустити, що величезна провідність в

околі піку температури обумовлена флуктуаціями надпровідного стану (але ця фаза, як правило, не може бути повністю реалізована в  $1D$  системі).

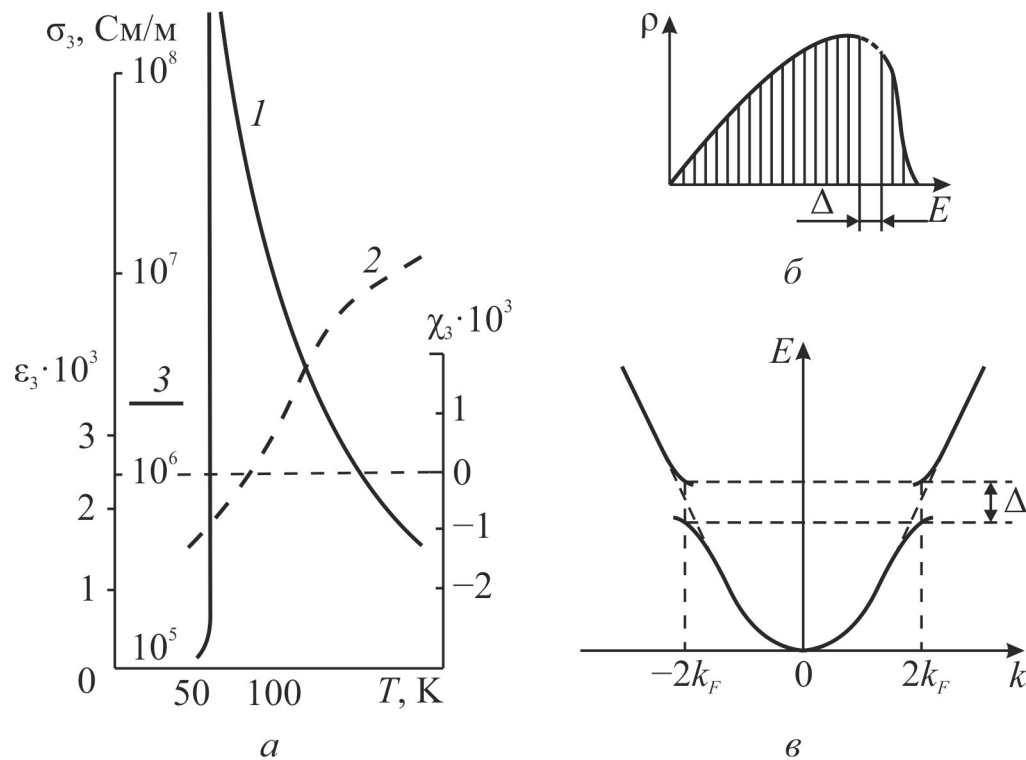


Рис. 3.11. Фазовий перехід у кристалах TTF–TCNQ:

*a* – провідність  $\sigma_3$  (крива 1), магнітна сприйнятливність  $\chi_3$  (крива 2) і діелектрична проникність  $\epsilon_3$  (крива 3);

*б* – щільність електронних станів  $\rho$  з енергетичною щілиною  $\Delta$  нижче температури переходу;

*в* – енергетична щілина в електронному спектрі квазі- $1D$  кристала

Приклад такої поведінки для квазі-одновимірного органічного металевого кристала – одного з найбільш вивчених одновимірних провідників – провідного полімера TTF–TCNQ показано на рис. 3.11 [136 – 138]. Анізотричний іон  $(\text{TCNQ})^-$  виявляє сильні акцепторні властивості та може утворювати солі, в яких електронний перенос заряду полегшений. Серед багатьох таких солей, які мають квазі одновимірну структуру, слід відзначити сполуку  $\text{TCNQ}^-$  з  $\text{TTF}^+$ , який відіграє роль катіона із високою провідністю за температури 300 К. На сьогодні досліджено багато кристалів–

полімерів такого типу, і вони утворюють клас квазі-одновимірних «металів», більшість з яких за низьких температур переходять у діелектричну фазу.

Голчасті кристали TTF–TCNQ мають різку анізотропію електричних властивостей. За високих температур (з боку металевої фази) провідність цього кристала уздовж «голки» ( $\sigma_3$ ) і поперек неї ( $\sigma_1$ ) змінюється приблизно в 500 разів, у той час як у точці фазового переходу відношення  $\sigma_3/\sigma_1$  сягає  $10^5$ . Ця анізотропія характеризує ступінь одновимірності досліджуваного кристала, який виглядає як «скупчення об'єднаних голок».

За низьких температур (з боку діелектричної фази) провідність у TTF–TCNQ стає дуже малою, але спостерігається сильна анізотропія діелектричної проникності. Проведені вимірювання показують, що кристал TTF–TCNQ у мікрохвильовому діапазоні (коли низькочастотні релаксаційні процеси не можуть зробити будь-якого діелектричного внеску) за температури близької до температури рідкого гелію має  $\epsilon_3 = 3200$  і  $\epsilon_1 = 6$ .

Усі характеристики на рис. 3.11, *a* показані тільки для одного напрямку – вздовж специфічної вісі 3 одновимірного кристала. Важливо відзначити, що вище температури переходу спостерігається ефект подібний «парапровідності»: залежність  $\sigma_3(T)$  близька до закону Кюри–Вейсса. Тим не менш, така паропровідність не може перетворитися на надпровідність нижче фазового переходу. За критичної температури  $T_k$ , замість виникнення надпровідності, на залежності  $\sigma_3(T)$  спостерігаються дискретні розриви, коли провідність стає настільки ж малою, як у діелектрику. У місці великої  $\sigma_3$  нижче  $T_k$ , діелектрична проникність  $\epsilon_3$  стає аномально високою, і практично не змінюється з температурою (рис. 3.11, *a*, крива 3).

За низьких температур, надзвичайно високе значення  $\epsilon_3$  в TTF–TCNQ нагадує властивості параелектриків типу зміщення (наприклад, SrTiO<sub>3</sub> або KTaO<sub>3</sub>). Зауважимо, що у титанаті стронцію (та в танталаті калію) велике значення діелектричної проникності ( $10^3 \dots 10^4$ ) спостерігається без мікрохвильової дисперсії. Це є результатом критичного зниження «м'якої фононної» частоти, що відповідає динамічній нестійкості кристалічної



гратки. Тим не менш, у випадку TTF–TCNQ причина  $\varepsilon \sim 10^3$  полягає в особливостях не фононного, а електронного спектра.

Магнітна сприйнятливість кристалів типу TTF–TCNQ мала, і протягом усього діапазону досліджуваних температур лише поступово змінюється з парамагнітної у діамагнітну (рис. 3.11, *a*). Таким чином, у разі кристалів TTF–TCNQ, фазовий перехід не є переходом Мотта, оскільки за низької температури діелектрична фаза не належить до антиферомагнетиків.

Фононний спектр квазі-1D кристалів характеризується мінімумом у дисперсії  $\omega(k)$  при певному значенні квазіімпульсу фононів  $p = \hbar k$ , як це впливає з розсіювання нейтронів. Ця аномалія В. Кона пов'язана з електрон-фононною взаємодією, і спостерігається при квазіімпульсі фононів, який дорівнює подвоєному Ферміївському квазіімпульсу електронів ( $k = 2k_F$ ). (В одновимірних металах поверхня Фермі складається тільки з двох площин:  $+2k_F$  і  $-2k_F$ ). Процеси розсіювання електронів із збереженням енергії можуть відбуватися тільки між цими площинами, і це супроводжується зміною імпульсу на  $2\hbar k_F$ . Якраз при цьому значенні імпульсу виявляється електрон-фононна взаємодія.

У кристалах TTF–TCNQ, а також в інших квазі-1D кристалах, при зниженні температури й наближенні до фазового переходу аномалія Кона (мінімум у залежності  $\omega(k)$ ) стає величезною. Ця аномалія приводить до множення елементарної комірки в точці переходу до діелектричної фази з відщепленням оптичної гілки (або гілок). Одна з цих гілок стає «м'якою», і це пов'язує фононний спектр з хвилями зарядової густини, що приводить до високої  $\varepsilon_3$  нижче температури переходу.

Цей процес ілюструється на рис. 3.12. При наближенні до фазового переходу з боку металевого фази аномалія Кона поступово проявляється на акустичній гілці одновимірного металу (рис. 3.12, *a*). Для спрощення моделі аномалію Кона показано тут, коли хвильовий вектор  $k = \pi/2a$ , але насправді такий збіг може бути тільки випадковим, і не спостерігається. На рис. 3.12, *б*

зображений проміжний (віртуальний) випадок розщеплення гілок: від «спадної» акустичної гілки утворюються три оптичні та одна нова акустична мода. На рис. 3.12, *в* видно, що після фазового переходу, елементарна комірка збільшується у 4 рази, а дві відщеплені оптичні гілки ( $O_1$  і  $O_2$ ) є м'якими.

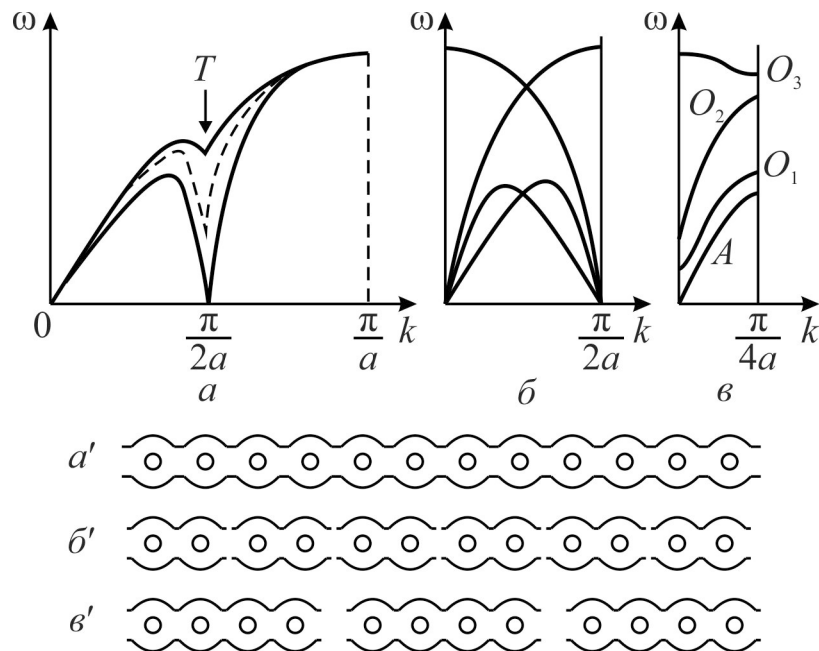


Рис. 3.12. Зміни у фононному спектрі:

*a* – залежний від температури мінімум (аномалі Кона на акустичній моді);

*б* – перетворення в нуль частоти моди за  $T = T_k$  і  $k = \pi/2a$  (віртуальний випадок);

*в* – виникнення нової фази зі зменшеною у чотири рази зоною Бріллюена і трьома оптичними модами, у тому числі двома «м'якими» модами ( $O_1$  і  $O_2$ );

*a'*, *б'*, *в'* – модульовані електронні структури в одновимірному кристалі, що зумовлюють зв'язані електрон-фононні моди

У вихідній комірці одновимірного металу (з параметром ґратки  $a$ ) всі вузли «нейтральні», а електронна густина розподіляється рівномірно (рис. 3.12, *a'* (металева фаза)). Нижче фазового переходу відбувається зміщення атомів: у подвоєній комірці (віртуальний випадок) атоми будуть

згруповані по два; (рис 3.12,  $b'$ ); у той час як у нових утвореннях атоми ґратки згруповані по чотири (рис. 3.12,  $c'$ , який відповідає рис. 3.12,  $c$ ). Перерозподіл електронної густини приводить до ситуації, коли в області «згущення» атомів збільшується електронна густина, і виникає негативний ефективний заряд, у той час як області «розрідження» атомів відповідає позитивний ефективний заряд.

Таким чином створюється хвиля електронної густини, яка в цьому (ідеалізованому) випадку є співвимірною із параметром ґратки (рівно у 4 рази). Однак, загалом, у всіх відомих експериментах аномалії Кона виникали не при  $k = \pi/2a$ , а у довільному місці зони Брілюена. Тому, структура електронної густини є модульованою, тобто неспіввимірною із параметром ґратки. Це є причиною нестабільності електронного спектра.

Аномалії Кона у фононному спектрі – добре відомі характеристики багатьох надпровідних 3D металів і сплавів, у яких електрон-фононна взаємодія є основною причиною фазового переходу. Тим не менш, у даному випадку, нестабільність типу аномалії Кона приводить не до надпровідності, а до діелектричної фази із надвисоким значенням проникності. Ця низькотемпературна діелектрична фаза квазі-одновимірного металу має деякі властивості, аналогічні надпровідникам: у такому діелектрику з'являється енергетична щілина в енергетичному спектрі електронів (рис. 3.11,  $e$ ), але попарно взаємодіючі електрони й дірки походять з різних зон, у той час як куперівська взаємодія в надпровідниках відбувається між електронами, що належать до однієї зони.

Таким чином, квазі-одновимірні системи радикалів з металевою провідністю при більш низьких температурах стають діелектриками з нестійким електронним спектром, які при підвищених температурах перетворюються на квазі-метали. Ці властивості, спостережувані навіть на надвисоких частотах, є свідченням їхньої близькості до надпровідників, у той час як аномалія Кона є свідченням електронної природи фазового переходу.

Теорія одновимірних провідних систем була розроблена задовго до їх експериментальної реалізації. В. Пайерлс вперше показав, що структура одновимірного металу за низьких температур має змінитися таким чином, щоб він перетворився на діелектрик. При цьому кристалічна ґратка перебудовується. Спотворення ґратки, викликане електрон-фононою взаємодією, розбиває частково заповнену енергетичну зону одновимірного металу на повністю заповнену енергетичну зону й порожню підзону, що відповідає діелектрику. У теорії Пайерлса кулонівська взаємодія електронів не враховується. Тим не менш, з розглянутої вище теорії Мотта випливає, що результатом цієї взаємодії є низькотемпературна нестабільність металеві фази. Дефекти в кристалічній ґратці також сприяють виникненню діелектричної фази з металеві.

Зі зниженням температури, в електронному спектрі пайерлсівського діелектрика утворюється енергетична щілина  $\Delta$ , яка, як правило, сягає свого максимуму за температури  $T = 0$  К. Ця залежність  $\Delta(T)$  розширює аналогію між фазовими переходами метал–діелектрик і метал–надпровідник. Крім того, спостерігається феномен «парапровідності» (рис. 3.11, *a*, крива *I*), що може бути інтерпретовано як флуктуації надпровідної фази, які відбуваються поблизу переходу від квазіметалу до високополяризованого діелектрика. Цей перехід виглядає непропорційно, оскільки значення  $2k_F$  не кратне  $\pi/a$  (де  $a$  – параметр ґратки в провідній фазі). Структура, модульована хвилями зарядові густини в діелектрику (виникає нижче фазового переходу), спричиняє великий і малоінерційний внесок у діелектричну проникність.

У безпосередній близькості до фазового переходу властивості одновимірної структури дуже чутливі до флуктуацій. Теоретично, для порушення далекого впорядкування структури, достатньо, щоб розрив упорядкування виник тільки в одній точці. Тим не менш, у реальних квазі-1D структурах (тонких, голчастих, але ще макроскопічних за товщиною кристалах), ситуація змінюється, і стабільність системи до флуктуацій значно збільшується за рахунок взаємодії між сусідніми «нитками» такої структури.

Ступінь «тривимірності» якісно оцінюється за значенням анізотропії  $\sigma$  і  $\epsilon$  цих кристалів.

Тривимірна взаємодія може не тільки «погасити» флуктуації, але й пригнічити пайерлсівський перехід. Через це пригнічення, в деяких квазі-1D структурах стає можливою надпровідність: наприклад, полімер  $(SN)_x$  є квазі-1D надпровідником, і у ньому не виникає діелектрична фаза, бо температура надпровідного переходу дуже мала ( $T = 0,3$  К).

У звичайних тривимірних структурах (3D) вплив флуктуацій на фазовий перехід типу метал–діелектрик є мінімальним, оскільки для порушення впорядкованості на всій поверхні в кристала мають відбуватися розриви. 2D-структури, з точки зору стійкості до флуктуацій, займають проміжне положення, бо для порушення упорядкованості в них «флуктуаційні розриви» мають бути на лінії (а не в точці, як для 1D-структур). Таким чином, у квазі-двовимірних структурах, ймовірність отримати надпровідний стан більша, ніж у одновимірних (у той час як ймовірність появи високополяризованого діелектрика нижча, ніж у випадку квазі-1D систем).

У будь-якому разі кристали є занадто дорогими матеріалами, щоб масово використовувати їх у НВЧ техніці. Тому на практиці тільки мікрохвильова кераміка широко вживана у пристроях.

#### *Діелектрична поляризація в кераміці*

Порівняння різних властивостей кераміки наведено в таблицях 3.3 і 3.4. Керамічні матеріали (нітриди, складні оксиди) забезпечують великий вибір матеріалів з прийнятними значеннями  $\epsilon$  і  $\text{tg } \delta$  в діапазоні НВЧ. Тим не менш, серед них, як і серед монокристалів, важко знайти матеріали із задовільними термостабільними властивостями.

Таблиця 3.3

**Параметри деяких керамічних діелектриків  
за частоти 10 ГГц і температури 300 К [29]**

Кристал	$\epsilon$	ТК $\epsilon$ $\times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta$ $\times 10^4$
BN	7,5	400	20
AlN	8,5	300	30
MgTiO <sub>3</sub>	16	100	~1
ZnO·TiO <sub>2</sub>	27	-60	4
BaTiO <sub>3</sub> , гексагональний	75	-70	6
PbTiO <sub>3</sub>	70	200	150
PbZrO <sub>3</sub>	90	150	10
TiO <sub>2</sub>	100	-900	4
CaTiO <sub>3</sub>	150	-1600	8

Таблиця 3.4

**Параметри «м'якої» фононої моди для параелектриків**

із частотою:  $\nu = A \cdot (T - \theta)^{1/2}$  [29, 31]

Діелектрик	$\theta, \text{K}$	$C \times 10^{-4}, \text{K}$	$A, \text{ГГц} \cdot \text{K}^{-1/2}$
TiO <sub>2</sub>	-500	4,2	200
CaTiO <sub>3</sub>	-150	4,0	170
KTaO <sub>3</sub>	13	5,0	160
SrTiO <sub>3</sub>	35	8,2	180
CdTiO <sub>3</sub>	50	3,1	85

Нітриди мають занадто маленьку  $\epsilon_{mw}$ , великий ТК $\epsilon$  і підвищені втрати. Титанати магнію і цинку мають дуже малі втрати, але підвищений ТК $\epsilon$ . Гексагональний BaTiO<sub>3</sub> відноситься до неполярних діелектриків, але його важко синтезувати.

Як видно з табл. 3.3, максимальне значення  $\epsilon_{mw}$  спостерігається у сегнетоелектриках, параелектриках і антисегнетоелектриках типу зміщення. У наведених вище прикладах, параелектриками є  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CaTiO}_3$ , антисегнетоелектриком –  $\text{PbZrO}_3$  і сегнетоелектриком –  $\text{PbTiO}_3$ .

Як правило, нижче точки Кюрі в сегнетоелектричній кераміці (а також у полідоменних кристалах сегнетоелектриків) спостережується частотна дисперсія  $\epsilon_{mw}$  викликана поляризацією доменних стінок. Таким чином, у звичайній сегнетоелектричній кераміці, такої як  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  тощо, мікрохвильові втрати дуже значні через діелектричну дисперсію. Частота релаксації цих матеріалів відповідає мікрохвильовому діапазону, що зумовлює величезні НВЧ втрати ( $\text{tg } \delta = 0,1 \dots 1$ ).

Тому автор передбачає, що сегнетоелектрична кераміка була б хорошим поглинаючим матеріалом у НВЧ діапазоні. Навіть тонкий шар сегнетоелектричної кераміки (100 мкм) приводить до ослаблення мікрохвильового сигналу близько 90 дБ (майже повне поглинання). Таким чином, через великі діелектричні втрати сегнетоелектричну кераміку можна використовувати у мікрохвильовій техніці лише у якості «поглиначів».

Параелектрики – це діелектрики із відносно малими втратами та з  $\epsilon = 100 \dots 1000$ . Їх проникність змінюється з температурою згідно співвідношенню  $\epsilon(T) = \epsilon_1 + \frac{C}{(T - \theta)}$ , де  $C \approx 10^4 \dots 10^5 \text{ K}$  – стала Кюрі–Вейсса,

$\theta$  – температура Кюрі–Вейсса, а  $\epsilon_1$  представляє внесок оптичної та інших високочастотних поляризацій. У таких кристалах за критичної температури відбувається фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан. Параелектрики можуть бути як «жорсткими» (рутил  $\text{TiO}_2$  або перовскіт  $\text{CaTiO}_3$  (див. табл. 3.3)), так і «м'якими» ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{CdTiO}_3$  або  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (див. табл. 3.4)).

Усі вони апіорі не термостабільні через «м'яку» моду ґраткових коливань, частота якої  $\nu$  критично змінюється з температурою:  $\nu = A(T - \theta)^{1/2}$  (див. табл. 3.4), де  $A$  – температурний коефіцієнт частоти [139, 140]. Саме ця

критична залежність  $\nu(T)$  зумовлює закон Кюри–Вейсса:  $\epsilon \sim C/(T - \theta)$ . «М'які» параелектрики типу  $\text{SrTiO}_3$  мають  $\theta > 0$  К і, отже, можуть бути перетворені в сегнетоелектрики шляхом введення домішок, прикладання полів тощо. В результаті їх втрати на НВЧ за температури 300 К не дуже малі: у «м'якій» параелектричній кераміці через можливі флуктуації полярної фази  $\text{tg } \delta \sim 10^{-2}$ .

На відміну від «м'яких», «жорсткі» параелектрики  $\text{TiO}_2$  або  $\text{CaTiO}_3$  можуть бути описані параметром  $\theta < 0$  К. Ні легування, ні сильні електричні поля не можуть перевести «жорсткі» параелектрики у сегнетоелектричний стан [141]. Саме тому вони мають низькі мікрохвильові втрати ( $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$ ); тим не менш, вони також не термостабільні ( $\text{TK}\epsilon \sim 1000$  ppm/K). Оскільки  $\epsilon(T)$  у параелектриках змінюється у багато разів, у табл. 3.4 діелектричні характеристики представлені параметрами  $\theta$ ,  $C$  і  $A$ .

### 3.1.2. Термостабільна мікрохвильова кераміка

В однофазних діелектриках з  $\epsilon > 20$  теоретично пояснити можливість отримання малих втрат і термостабільності не є простою задачею [142]. Згідно традиційної теорії поляризації такий діелектрик не може існувати. Тим не менш, термостабільні мікрохвильові діелектрики з малими втратами й високою  $\epsilon_{mw}$  існують, і широко застосовуються у техніці: у табл. 3.5 і на рис. 3.13 наведено порівняння деяких мікрохвильових діелектриків з високою діелектричною проникністю.

Ці діелектрики реалізуються у вигляді систем складних однофазних або змішаних оксидів, в яких можна змінювати значення  $\text{TK}\epsilon$  шляхом зміни їх складу. Найбільш відомий НВЧ діелектрик з великою  $\epsilon$  базується на основі такої структури з  $\text{VO}_6$ -октаєдрів, коли вони прилягають один до одного своїми вершинами: на думку автора роботи, саме це зумовлює підвищену  $\epsilon_{mw}$ . Порівняння трьох форм  $\text{TiO}_2$  підтверджує цей висновок: анатаз, у якому  $\text{TiO}_6$ -октаєдри сполучені двома гранями, має  $\epsilon = 50$ ; брукіт, у якому  $\text{TiO}_6$ -октаєдри сполучені двома гранями (двома вершинами), має  $\epsilon = 66\dots 68$ ; але



рутил, з октаедрами сполученими тільки однією вершиною, має  $\varepsilon = 80 \dots 170$  (табл. 3.1; рис. 3.14). У кераміці, перерахованій у табл. 3.5, розташованим у центрі октаедра іоном «В» може бути не тільки  $Ti^{+4}$ , але й  $Zr^{+4}$ ,  $Sn^{+4}$ ,  $Ta^{+5}$ ,  $Nb^{+5}$  або навіть  $Al^{+3}$ .

Таблиця 3.5

**Діелектрична проникність і добротність термостабільних  
мікрохвильових діелектриків із  $TК\varepsilon < 5 \text{ ppm} \cdot K^{-1}$  [1, 29]**

Кераміка	$\varepsilon_{mw}$	$k \cdot 1000$	Кераміка	$\varepsilon_{mw}$	$k \cdot 1000$
$(Mg, Ca)TiO_3$	20	50	$BaO_4 \cdot TiO_2$	37	30
$Ba(Sn, Mg, Ta)O_3$	40	200	$BaO_{4,5} \cdot TiO_2$	40	40
$Ba(Zr, Zn, Ta)O_3$	30	150	$CaTiO_3 \cdot LaAlO_3$	40	50
$(Zr, Sn)O_2 \cdot TiO_2$	38	50	$BaO \cdot Ln_2O_3 \cdot TiO_2$	90...120	3...7

Примітка. Ln – La, Gd, Nd, Sm, Eu

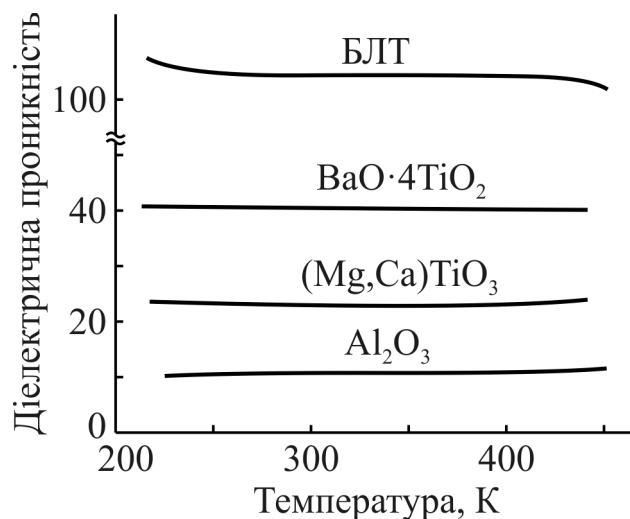


Рис. 3.13. Порівняння температурних характеристик деяких мікрохвильових діелектриків [29]

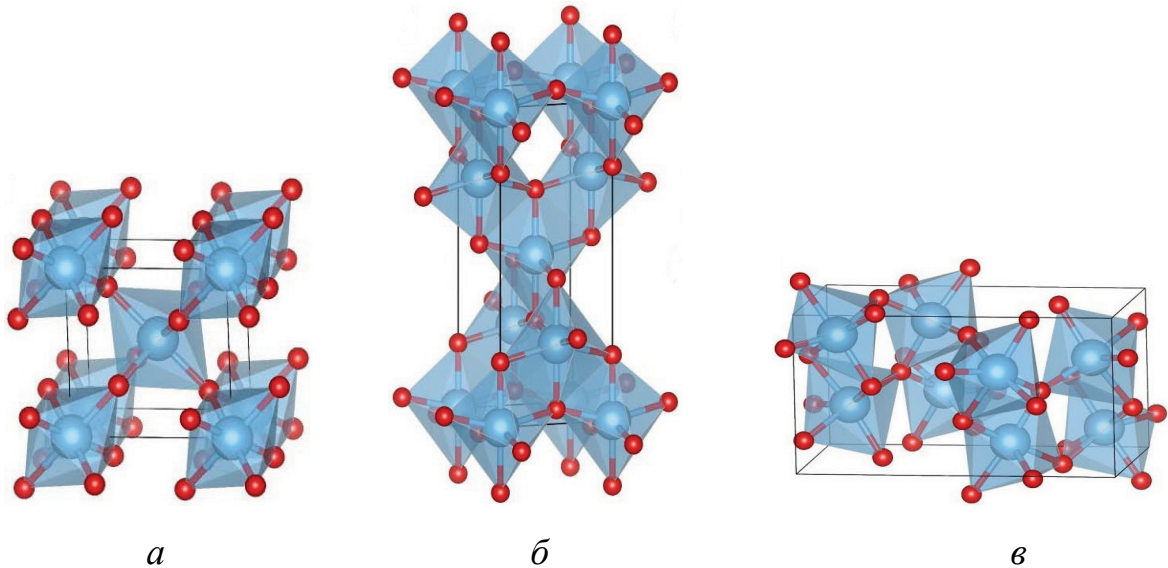


Рис. 3.14. Структури різних форм  $\text{TiO}_2$ : *a* – рутил, *б* – анатаз, *в* – брукіт [143]

Як приклад, на рис. 3.14, *a* показано тетрагональну структуру рутилу ( $\text{TiO}_2$ ). Завдяки анізотропії, у кристалі рутилу ( $\epsilon_c = 170$  і  $\epsilon_a = \epsilon_b = 80$  (усереднюючи, у кераміці  $\epsilon_{mw} \approx 100$ ). Структуру рутилу можна представити у вигляді нескінченних колонок октаедрів  $\text{TiO}_6$ , сполучених спільними гранями; при цьому кожен іон кисню, який знаходиться на спільній грані, також знаходиться у спільній вершині з прилеглою колонкою октаедрів. Таким чином, кожен іон  $\text{Ti}^{+4}$  є скоординованим із шістьма іонами  $\text{O}^{-2}$ , а кожен іон кисню пов'язаний з трьома іонами титану: два з них знаходяться в одній колонці, а один – в сусідній. Очевидно, що щільність електронної хмари підвищена уздовж тетрагональної осі, отже  $\epsilon_c > \epsilon_a$ .

У структурі рутила легко бачити, що є можливість впливати на властивості кристалів за допомогою розміщення різних іонів між октаедрами. У дисертації зроблено висновок, що таким чином можна керувати свободою взаємодії електронних оболонок і їх взаємним зміщенням шляхом впровадження різних іонів у структуру.

Наприклад, можна значно послабити критичну залежність  $\epsilon(T)$  (що відповідає закону Кюрі–Вейсса), і при тому підтримувати високу поляризованість. Приклади такого управління будуть показані нижче, а

найбільш важливі діелектрики наведені у табл. 3.5 (оскільки коефіцієнт втрат має тенденцію до лінійного збільшення із частотою, то, щоб порівняти різні мікрохвильові діелектрики, використали нормований параметр добротності:  $k = \nu / \operatorname{tg} \delta$ , де  $\nu$  – частота в гігагерцах). Усі зазначені в цій таблиці мікрохвильові діелектрики із високою проникністю схожі на перовскітоподібні параелектрики, сегнетоелектрики та антисегнетоелектрики (жоден з термостабільних мікрохвильових діелектриків, перелічених у табл. 3.5, не відповідає саме цим визначенням: швидше, вони можуть бути визначені як матеріали «споріднені з сегнетоелектриками»).

Головною особливістю параелектриків або сегнетоелектриків з великою діелектричною проникністю є сильна кореляція між сильно поляризованими октаедрами. Ця кореляція породжує сегнетоелектрику, але неминуче приводить до нетермостабільності. Для того, щоб уникнути сильної кореляції  $\text{VO}_6$ -октаедрів, між ними мають бути розміщені деякі види інших іонів, і це є головним завданням розробки нових діелектричних НВЧ композицій.

Деякі з мікрохвильових діелектриків, перерахованих у табл. 3.5, описані нижче [1, 29].

#### *Термостабільна мікрохвильова кераміка з $\varepsilon = 20 \dots 40$*

З вищенаведеного можна зробити висновок, що, на перший погляд, у жодному простому діелектрику неможливо об'єднати велику  $\varepsilon$ , низький  $\operatorname{tg} \delta$  і невеликий температурний коефіцієнт  $\operatorname{TК}\varepsilon$  на НВЧ. Безперечно, композитний матеріал завжди дозволяє отримати необхідне поєднання  $\varepsilon$  і  $\operatorname{TК}\varepsilon$ , але коефіцієнт втрат у композитах завжди високий. Додатковим джерелом НВЧ втрат у композиті є межі між різними компонентами суміші, таким чином, використовуючи дві компоненти з малими втратами можна отримати композит із значними втратами.

Отже, термостабільні НВЧ діелектрики з низькими втратами очевидно повинні мати однофазну структуру.

Кераміка  $(\text{Mg,Ca})\text{TiO}_3$  з  $\varepsilon_{mw} \approx 20$  є однією з вдалих мікрохвильових однофазних композицій, оскільки вона являє собою твердий розчин двох подібних структур. При цьому,  $\text{MgTiO}_3$  характеризується  $\varepsilon = 16$  і додатним ТКє, в той час як  $\text{CaTiO}_3$  має  $\varepsilon = 130$  і від'ємний ТКє. Очевидно, що підбираючи комбінацію Mg і Ca можна отримати ТКє близький до нуля, а також, отримати необхідний ТКє (додатний чи від'ємний) для компенсації температурної залежності інших компонентів електронних систем.

Керамічні тверді розчини  $\text{CaTiO}_3\text{--LaAlO}_3$  з  $\varepsilon_{mw} \approx 40$  також є регулярним твердим розчином із загальною формулою  $(\text{La,Ca})(\text{Ti,Al})\text{O}_3$ , у якому поєднані параелектрик  $\text{CaTiO}_3$  (з ТКє < 0) з дуже специфічними іонними кристалами, можливо, антиферомагнітними, такими як  $\text{LnAlO}_3$  (з ТКє > 0). Змінюючи співвідношення  $\text{CaTiO}_3/\text{LnAlO}_3$  можна регулювати значення ТКє.

Діелектрична кераміка типу  $(\text{Zr}_{1-x}\text{,Sn}_x)\text{TiO}_4$  з  $\varepsilon_{mw} \approx 40$  характеризується дуже високою добротністю  $k = v / \text{tg } \delta$ . Основний матеріал  $\text{ZrTiO}_4$  має орторомбічну структуру, і, за дуже високих температур, у ньому відбувається фазовий перехід порядок–безпорядок. Зі збільшенням вмісту Sn помітних змін у значенні проникності для композиції  $(\text{Zr}_{1-x}\text{,Sn}_x)\text{TiO}_4$  не спостерігається, але таким чином можна контролювати термостабільність.

Кераміка  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  (тетратитанат барію) з  $\varepsilon_{mw} \approx 40$  є хорошим прикладом того, як пригнітити полярну фазу (сегнетоелектрику) та отримати однофазний мікрохвильовий діелектрик зі складом  $4\text{TiO}_2\text{--BaO}$ . Цей діелектрик є системою змішаного оксиду, в якому ТКє можна контролювати шляхом зміни складу. Серед усіх мікрохвильових діелектриків на основі  $\text{TiO}_2$ , система  $n\text{TiO}_2\text{--BaO}$  найкраще вивчена [144 – 146] (на рис. 3.15 показано зміну ТКє і  $\varepsilon$  для керамічної композиції  $\text{TiO}_2\text{--BaO}$ ).

Барій характеризується порожнім  $4f$  електронним рівнем (табл. 3.6), отже, іон  $\text{Ba}^{+2}$  має великий радіус (0,14 нм), що перевищує іонний радіус  $\text{O}^{-2}$  (0,13 нм) і, тим більше, іонний радіус  $\text{Ti}^{+4}$  (0,062 нм) [147]. Розташований між

$\text{TiO}_6$ -октаедрами великий іон  $\text{Ba}^{+2}$  сильно впливає на електричні властивості рутилу.

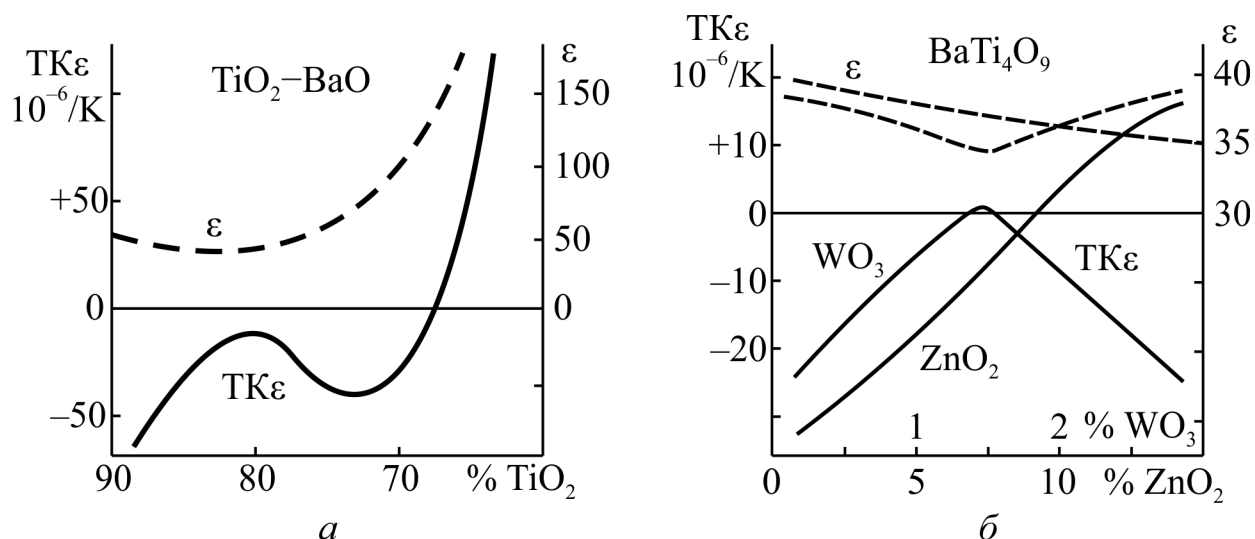


Рис. 3.15. Мікрохвильовий діелектрик (тетратитанат барію) в бінарній системі оксидів  $\text{TiO}_2$ – $\text{BaO}$ :

*а* – залежність  $\text{TK}\epsilon$  і  $\epsilon$  від концентрації  $\text{TiO}_2$ ;

*б* – вплив легування на  $\text{TK}\epsilon$  і  $\epsilon$  тетратитанату барію

Таблиця 3.6

### Розміщення електронних спінів на орбіталях і параметри РЗЕ [148]

	4f	5s	5p	5d	6s	Магнітний момент, $\mu\text{B}$	$r_{\text{іонь}}$ , нм
Ba	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □	↑↓	–	0,149
La	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	0	0,117
Ce	↑ ↑ □ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	2,56	0,115
Pr	↑ ↑ ↑ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	3,62	0,113
Nd	↑ ↑ ↑ ↑ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	3,68	0,112
Pm	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	2,83	0,111
Sm	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	1,60	0,110
Eu	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	3,45	0,109
Gd	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	7,94	0,108

Зовнішня електронна оболонка  $5s^2p^6$  іона барію значно віддалена від ядра через порожній  $4f$  рівень (більш глибокий електронний стан, табл. 3.6). Розташований між  $\text{TiO}_6$ -октаедрами, великий іон  $\text{Ba}^{+2}$  може мати сильний вплив на зовнішні електронні оболонки оточуючих іонів  $\text{O}^{-2}$ . Цей вплив може нейтралізувати взаємодію  $\text{TiO}_2$ -оболонок, що приводить до високого значення проникності та її температурної нестабільності. Значна концентрація  $\text{BaO}$  в системі  $\text{TiO}_2$ - $\text{BaO}$  ( $50 \times 50$ ) приводить до появи сегнетоелектрика  $\text{BaTiO}_3$ , у якому іон титану отримує свободу для легкого пересування всередині  $\text{TiO}_6$ -октаедрів, результатом чого є спонтанна поляризація. Цей випадок (не показаний на рис. 3.15, *a*) відповідає тетрагональному  $\text{BaTiO}_3 = \text{TiO}_2$ - $\text{BaO}$ , який є сегнетоелектриком. У діапазоні НВЧ  $\text{BaTiO}_3$  має  $\epsilon_{mw} = 500$ ,  $\text{tg } \delta_{mw} = 0,3$ ,  $\text{ТК}\epsilon = +200 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$  (тобто, це хороший мікрохвильовий поглинач).

З іншого боку, кераміка із 100%  $\text{TiO}_2$  (яка також не показана на рис. 3.15, *a*) відповідає рутилу, який у полікристалічній формі має  $\epsilon_{mw} = 100$ ,  $\text{tg } \delta_{mw} = 10^{-3}$  і  $\text{ТК}\epsilon = -900 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$  (тобто, це діелектрик із відносно низькими втратами, але значною нетермостабільністю).

«Ідеальна» термостабільність (коли крива  $\text{ТК}\epsilon$  перетинає нульову лінію, рис. 3.15, *a*) спостерігається приблизно за частки  $\text{TiO}_2$  68%, але в такій комбінації компонентів утворюється багатофазний діелектрик. У цій комбінації фаз існує і сегнетоелектрична (полярна) фаза; тому така кераміка має дуже високі діелектричні втрати і непридатна для використання на НВЧ. Важливо мати на увазі, що також може існувати і гексагональний  $\text{BaTiO}_3$  (табл. 3.1), в якому  $\epsilon \sim 100$  у керамічній формі (в кристалі гексагонального  $\text{BaTiO}_3$   $\epsilon_a \sim 200$  з  $\text{ТК}\epsilon_a = -600 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$  і  $\epsilon_c = 70$  з  $\text{ТК}\epsilon_c = -50 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Крім того, говорячи про багатофазну кераміку, треба враховувати можливість існування не тільки гексагональної фази  $\text{TiO}_2$ , але й фаз анатазу та брукіту в складних композиціях.

Проведене докладне дослідження керамічної системи  $n\text{TiO}_2$ - $\text{BaO}$  (рис. 3.15, *a*) показує, що крива від'ємного  $\text{ТК}\epsilon$  має максимум, розташований

дуже близько до нульової лінії ТК $\epsilon$ . Це означає, що за малої концентрації ВаО (~ 20%) вплив великих іонів Ва<sup>+2</sup> (розташованих між TiO<sub>6</sub>-октаедрами) нейтралізує взаємодію зовнішніх електронних оболонок кисню, що спричиняє відносну термостабільність і однофазний склад із підвищеною проникністю. В околі цього максимуму існують два дуже важливих НВЧ діелектрика: 4TiO<sub>2</sub>-ВаО і 4,5TiO<sub>2</sub>-ВаО. Обидва мають малий та від'ємний ТК $\epsilon$  і низькі втрати, але їх діелектрична проникність не дуже велика:  $\epsilon_{mw} \leq 40$ . Проте це значення  $\epsilon$  достатнє для застосування цієї кераміки у сантиметровому діапазоні хвиль, але у дециметровому та метровому діапазоні хвиль бажане значення проникності  $\epsilon \geq 100$ .

Важливо відзначити, що вводячи певні добавки можна змістити криву негативного ТК $\epsilon$  трохи вгору, і тим самим досягти нульового значення ТК $\epsilon$ . Для тетратитанату барію такими добавками можуть бути як WO<sub>3</sub>, так і ZnO<sub>2</sub>. Таким чином, у ВаTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> з низькими втратами спеціальним легуванням можна отримати ТК $\epsilon \approx 0$ , не порушуючи монофазної структури (рис. 3.15, б).

#### *Термостабільна мікрохвильова кераміка з $\epsilon = 80 \dots 120$*

Кераміку Ln<sub>2,3-x</sub>M<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> з  $\epsilon \approx 80$  можна реалізувати у твердому розчині структури перовскіту, де Ln – рідкісноземельний елемент (РЗЕ), а М – іони лужних металів, які частково замінюють іони РЗЕ. Серед цих компонентів деякі мають додатний ТК $\epsilon$ , у той час як інші – негативний ТК $\epsilon$ . Наприклад, La<sub>0,5</sub>Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> має структуру перовскіту з ТК $\epsilon > 0$ . Якщо М = Na, К, то матеріали кристалізуються також у структурі перовскіту, але з ТК $\epsilon < 0$ . Тому можна підібрати такий склад матеріалу, за якого температурна залежність  $\epsilon$  компенсується.

Керамічний ВаLn<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (БЛТ) – це матеріал зі структурою подібною до параелектриків із «вбудованими» рідкоземельними іонами. Ці полікристалічні діелектрики виділяються серед багатьох інших мікрохвильових діелектриків: їх проникність  $\epsilon$  у кілька разів вища, ніж в інших типах НВЧ кераміки, перерахованих у табл. 3.1.

### 3.2. Термостабільність параелектриків

Високе значення  $\varepsilon$  без значного поглинання електричної енергії на частотах 1...100 ГГц в кристалах і кераміці може бути реалізоване тільки за рахунок малоінерційних механізмів поляризації, але вони (за рідкісним виключенням) не можуть забезпечити це за умови незалежності  $\varepsilon$  від температури.

Швидкими механізмами поляризації є оптична (електронна) і інфрачервона (граткова) поляризація. Інші механізми поляризації не можуть зробити істотний внесок в  $\varepsilon_{mw}$  або супроводжуються дисперсією  $\varepsilon$ , що є причиною значних діелектричних втрат. Саме тому  $\varepsilon_{mw} = \varepsilon_{opt} + \varepsilon_{ir}$ . Велике значення  $\varepsilon_{mw}$  можливе тільки в сегнетоелектриках і параелектриках типу зміщення, в яких висока проникність визначається в основному частотою «м'якої» моди коливань кристалічної ґратки  $\omega_{TO}$ .

Проте, сегнетоелектрики через їх доменну структуру і відповідну дисперсію  $\varepsilon(\omega)$  мають великі втрати на НВЧ, що неприйнятно для технічного застосування. Таким чином, зроблено висновок, що для діелектриків з дуже високим значенням  $\varepsilon$  на НВЧ мають бути використані матеріали тільки на основі параелектриків.

У параелектриках (які належать до іонних кристалів) електронна поляризація із внеском  $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{opt}$  помітно впливає на частоту інфрачервоних коливань: поздовжню моду  $\omega_{LO}$  і, особливо, поперечну моду  $\omega_{TO}$ . Для цих двох частот і для діелектричного внеску від інфрачервоної поляризації були отримані наступні вирази [29], які відповідають осциляторній моделі Лорентца:

$$\omega_{TO}^2 = \frac{c}{m} - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 m} \frac{\varepsilon(\infty) + 2}{3}; \quad \omega_{LO}^2 = \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\varepsilon_0 m} \frac{\varepsilon(\infty) + 2}{3};$$

$$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_{TO}^2} \frac{(\varepsilon(\infty) + 2)^2}{9}. \quad (3.1)$$



де  $c$  – коефіцієнт пружності,  
 $m$  – зведена маса,  
 $n$  – щільність осциляторів,  
 $q$  – заряд іона.

Важливо відмітити, що вираз для поздовжньої оптичної частоти  $\omega_{LO}$  є сумою; тому, вплив електронної поляризації практично не змінює значення поздовжньої частоти. На практиці  $\omega_{LO}$  майже не залежить від температури.

Навпаки, поперечна частота  $\omega_{TO}$  характеризується різницею між зменшуваним  $c/m$  і від'ємником (поправка Лорентца). Тому  $\omega_{TO}$  може сильно змінитися з температурою, особливо, якщо різниця невелика. Будь-яка зміна  $\omega_{TO}$  приводить до великої зміни  $\varepsilon_{ir} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \sim (\omega_{TO})^{-2}$ .

Ці співвідношення дозволяють передбачати різні особливості в температурній залежності діелектричної проникності іонних кристалів. Для більшості іонних кристалів зі значенням  $\varepsilon_{mw} < 10$  температурний коефіцієнт додатний:  $TK\varepsilon > 0$ . Проте діелектрики, які характеризуються переважно електронною поляризацією, мають  $\varepsilon_{mw} > 30$  і  $TK\varepsilon < 0$ . Із зростанням температури навіть невелике збільшення  $\omega_{TO}$  може привести до помітного зменшення  $\varepsilon_{mw}$ . Зменшення частоти  $\omega_{TO}$  з пониженням температури описується законом Кокрена  $\omega_{TO} = A\sqrt{T - \theta}$ , де  $A$  – температурний коефіцієнт частоти. Прямий зв'язок між частотою поперечної моди і проникністю параелектриків підтверджується експериментальними даними на рис. 3.16.

Для параелектриків може бути застосований закон Кюрі–Вейсса:  $\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + C/(T - \theta)$ , де  $\theta$  – характеристична температура,  $C$  – константа Кюрі–Вейсса, а  $\varepsilon_1$  – частина діелектричної проникності, яка не залежить від температури (визначається електронною поляризацією і вищими коливальними модами). Наприклад, у перовскіті  $\text{CaTiO}_3$  залежність  $\varepsilon(T)$  може бути описана у широкому діапазоні температур, якщо покласти  $\varepsilon_1 = 60$ ,  $C = 4 \cdot 10^4$  К,  $\theta = -90$  К і  $A = 170$  ГГц·К<sup>1/2</sup>. Проте, від типового («м'якого»)

параелектрика типу зміщення, наприклад,  $\text{SrTiO}_3$ , де  $\theta > 0$  К,  $\text{CaTiO}_3$  відрізняється тим, що характеристична температура  $\theta < 0$  К.

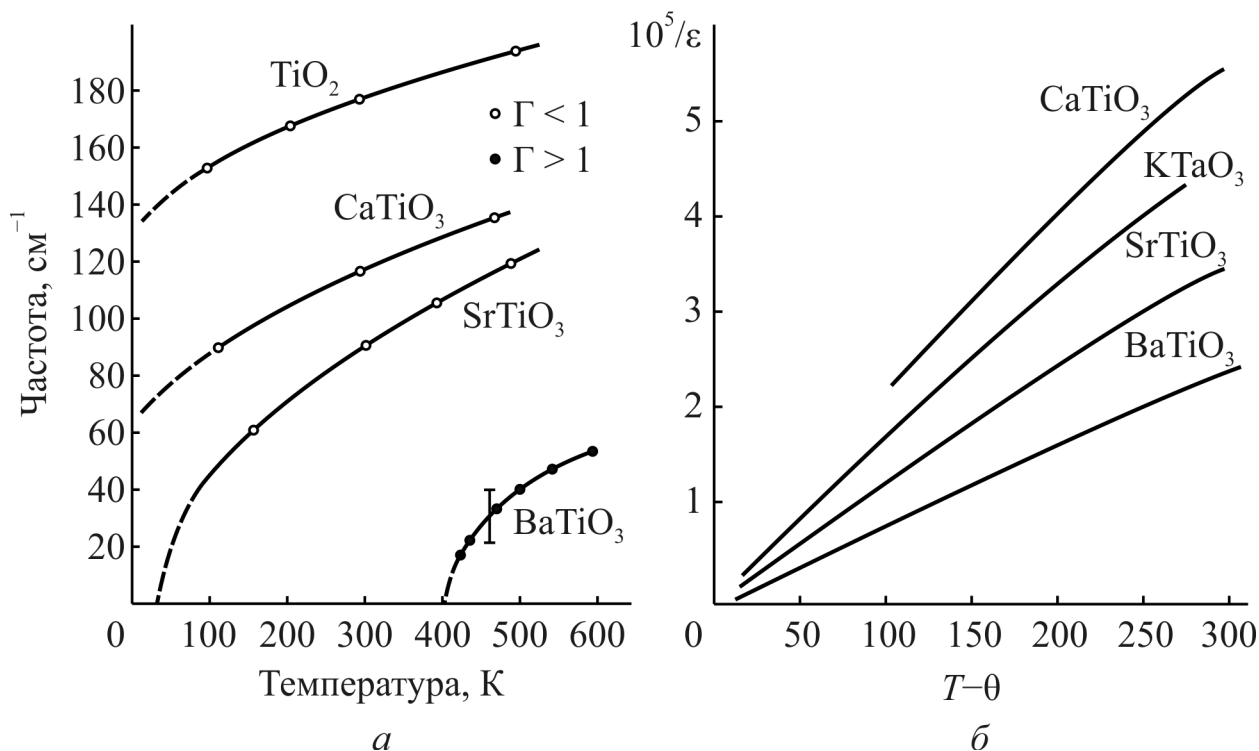


Рис. 3.16. Температурна залежність частоти  $\omega_{TO}$  (а) і зворотної проникності (б) для параелектриків  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  і сегнетоелектрика  $\text{BaTiO}_3$  (у параелектричній фазі);  $\text{cm}^{-1} = 30$  ГГц

Приблизну форму закону Кюрі–Вейсса  $\epsilon(T) \approx C/(T - \theta)$  можна отримати, якщо у рівнянні (3.1) покласти

$$\frac{m\omega_{TO}^2}{c} = 1 - \frac{nq^2(\epsilon(\infty) + 2)^2}{9c\epsilon_0} = \gamma(T - \theta).$$

Підставляючи це значення у вираз для діелектричної проникності у формулах (3.1), можна отримати:

$$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{nq^2 (\varepsilon(\infty) + 2)^2}{9c\gamma\varepsilon_0} \frac{1}{T - \theta};$$

$$A = \sqrt{\frac{c\gamma}{m}}; \quad C = \frac{nq^2 (\varepsilon(\infty) + 2)^2}{9c\gamma\varepsilon_0}.$$

Основною перешкодою для використання параелектриків на НВЧ являється температурна нестабільність  $\varepsilon_{mw}$ . Оскільки природою цієї нестабільності є електронна підсистема кристала, то шляхи подолання цієї нестійкості слід шукати в методах впливу на цю підсистему. Основний внесок у  $\varepsilon_{mw}$  дає інфрачервона поляризація. Формально вона наводиться як іонна поляризація, але насправді пов'язана зі сприйнятливістю електронних орбіталей іонів. У роботі встановлено, що велика частина  $\varepsilon_{mw}$  в рутилі й перовскіті пов'язана із високополяризовними кисневими октаедрами  $\text{TiO}_6$ , сполученими вершинами. У цьому випадку, електронні оболонки, що зв'язують іони в систему октаедрів, забезпечують достатню свободу для легкої поляризації, що й приводить до  $\varepsilon_{mw} > 100$ .

### 3.3. Вплив іонів рідкісноземельних елементів на рівень втрат і термостабільність параелектриків

На рис. 3.17 показано спосіб розробки НВЧ діелектриків із високою діелектричною проникністю ( $\varepsilon_{mw} \approx 80$ ), використовуючи легування  $\text{TiO}_2$  іонами рідкісноземельних елементів: кераміка  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  або  $\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{11}$ , де Ln означає елементи церієвої підгрупи: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd [149]. Іон лантану має електронну конфігурацію:  $5s^2 5p^6$  (подібно до  $\text{Ba}^{+2}$ ), але  $\text{La}^{+3}$  набагато менше, ніж іон барію ( $\sim 0,1$  нм) (див. табл. 3.6). Важливо також, що іон  $\text{La}^{+3}$  має порожню  $4f$  оболонку і, отже, є діамагнетиком (як іон барію). Проте, тоді як барій більш, ніж у 2 рази зменшує  $\varepsilon_{mw}$  рутилу (для  $n = 4$

і 4,5), у кераміці  $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  НВЧ властивості залишаються практично аналогічні тим, які має  $\text{TiO}_2$ , у тому числі  $\epsilon_{mw}$  і ТК $\epsilon$  (табл. 3.7).

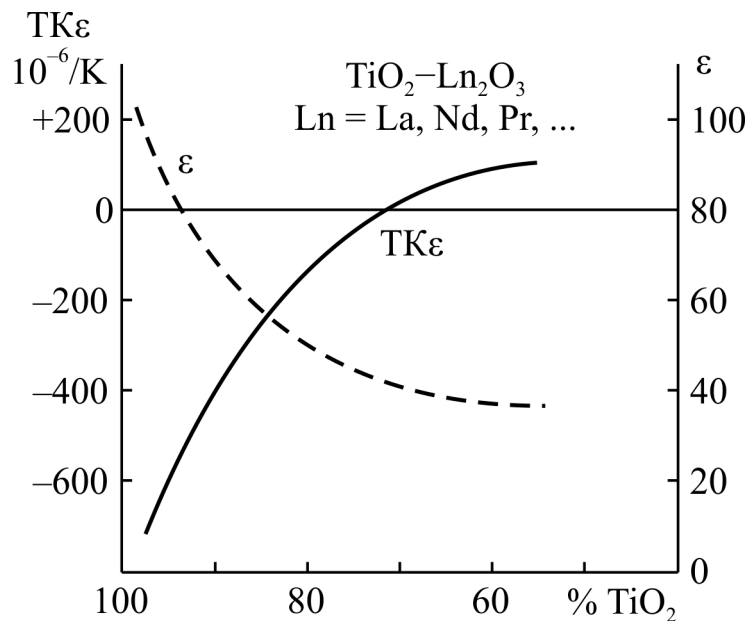


Рис. 3.17. Залежність ТК $\epsilon$  і  $\epsilon$  термостабільних НВЧ діелектриків бінарної системи лантан-титанових оксидів  $\text{TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  від концентрації  $\text{TiO}_2$

Таблиця 3.7

### Діелектрична проникність і ТК $\epsilon$ БЛТ (виміри на частоті 9,4 ГГц)

Параметр	Ln								
	<sup>0</sup> La	<sup>1</sup> Ce	<sup>2</sup> Pr	<sup>3</sup> Nd	<sup>5</sup> Sm	<sup>6</sup> Eu	<sup>7</sup> Gd	$\text{TiO}_2$	$\text{CaTiO}_3$
$\epsilon_{mw}$	110	90	85	83	80	75	65	100	150
ТК $\epsilon$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-700	-400	-250	-80	+60	+100	+160	-900	-1600

Примітка. Верхній індекс перед РЗЕ показує заповнення 4f-оболонки; також для порівняння наведено параметри для рутилу й перовскіту

Помітний вплив на НВЧ властивості, особливо на термостабільність, має система  $\text{TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  з парамагнітними лантаноїдами [141, 150]. Там електронна конфігурація  $4f^{(1...7)}5s^25p^6$ , усі вони є парамагнетиками із поступово зростаючим магнітним моментом від 1 до 7 магнетонів Бору.

Зберігаючи велику діелектричну проникність ( $\epsilon_{mw} \approx 80$ , що у два рази перевищує  $\epsilon_{mw}$  в системі  $n\text{TiO}_2\text{--BaO}$ ), композиції  $\text{TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  можуть змінювати ТК $\epsilon$  від від'ємного значення до додатнього (табл. 3.7).

Описані в табл. 3.7 композиції схожі на параелектрики й парамагнетики одночасно; до того ж, у характеристиці  $\epsilon(T)$  парамагнетизм пригнічує параелектричний закон Кюрі–Вейсса. У композиції  $\text{TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  параелектричний закон Кюрі–Вейсса поступово послаблюється: від Ce до Gd (зі збільшенням числа некомпенсованих спінів) ТК $\epsilon$  сильно змінюється. На рис. 3.17 показано зміну ТК $\epsilon$  залежно від відсоткового вмісту  $\text{TiO}_2$ . Очевидно, що у межах твердого розчину, наприклад,  $(\text{Nd--Sm})\text{La}_2\text{TiO}_5$ , можна досягти й нульового коефіцієнта ТК $\epsilon$ .

Відносно прості композиції типу  $n\text{TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  (кераміки  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  або  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), в яких можна отримати ТК $\epsilon \approx 0$  не можна вважати стабільними у технології, тоді як стабільніша композиція  $\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{11}$  характеризується ТК $\epsilon < 0$  (як у рутилу).

Ефективним рішенням проблеми комбінації високої проникності і низького ТК $\epsilon$  є використання для кераміки  $\text{TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  «структурного стабілізатора»  $\text{Ba}^{+2}$  разом із  $\text{Ln}^{+3}$  (на рис. 3.15, *a* і рис. 3.17 було показано, як вони впливають на ТК $\epsilon$  окремо). У результаті були розроблені найбільш перспективні композиції за умови, коли елемент церієвої підгрупи Ln і Ba були використані разом для отримання термостабільної кераміки (тобто  $\epsilon \geq 100$  і ТК $\epsilon \approx 0$ ).

Описана композиція є перовскітоподібною структурою барій–лантаноїдних тетратитанатів –  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , які зазвичай називають БЛТ (барій–лантаноїдний тетратитанат відповідає твердому розчину  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  за  $x = 1,5$ ). Монофазні перовскітоподібні структури БЛТ існують тільки для церієвої групи ряду лантаноїдів: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu. Валентність  $\text{Ln}^{+3}$  відрізняється від  $\text{Ba}^{+2}$ , тому БЛТ є вакантними (незвичайними) перовскітами. Для технічного застосування ці діелектрики, як правило, виконують у вигляді складних монофазних систем, у яких

термостабільність може контролюватися зміною їх складу (рис. 3.18). Видно, що точка, у якій  $\text{TK}\epsilon = 0$ , знаходиться між неодимом і самарієм. Деякі пізніші розробки з використанням легування БЛТ дозволили досягти  $\epsilon \geq 140$ .

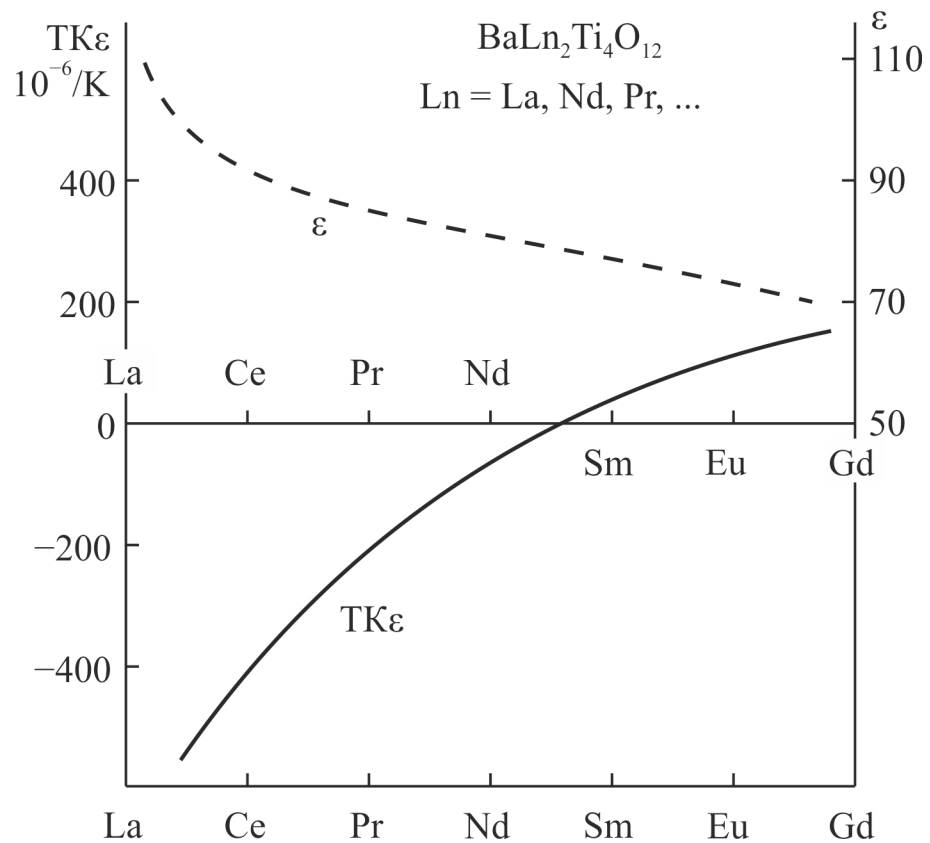


Рис. 3.18. Діелектрична проникність  $\epsilon$  і температурний коефіцієнт  $\text{TK}\epsilon$  барій-лантаноїдних тетратитанатів із рідкісноземельними елементами церієвої підгрупи

Усі параелектрики характеризуються великим від'ємним  $\text{TK}\epsilon$ , а у лантаноїдах  $\text{TK}\epsilon$  стає додатним. У зв'язку з цим автор зауважує, що окрім відмінності в іонному радіусі (у 1,5 рази менше, ніж у барію) лантаноїди є парамагнітними матеріалами; крім того, вони мають так зване «лантаноїдне стискання», тобто відбувається плавне зменшення розміру іона (від 0,115 нм у церію до 0,109 нм у європію, див. табл. 3.6).

Щоб встановити, який з цих двох фізичних механізмів є домінантним, необхідно розглянути частотні властивості лантаноїдів у широкому діапазоні частот і температур.

На рис. 3.19 наведено порівняння зворотної діелектричної проникності деяких параелектриків і БЛТ. Електричні властивості «основного» з'єднання La–БЛТ вище 100 К дуже близькі до властивостей  $\text{TiO}_2$ , і, на перший погляд, схожі на параелектрик  $\text{CaTiO}_3$  подібністю в знаку ТК $\epsilon$  (табл. 3.7). Діамагнітний іон лантану має радіус  $\sim 0,10$  нм, що менше, ніж іонні радіуси парамагнітних празеодіму, неодіму та самарію. Додавання діамагнітного  $\text{La}^{+3}$  практично не змінює параелектричних властивостей  $\text{TiO}_2$  (принаймні, вище за температуру  $\sim 50$  К). У той же час, парамагнітні іони (Pr, Nd, Sm на рис. 3.19) пригнічують температурну нестабільність параелектричного типу: оскільки набирає силу парамагнетизм, температурна залежність  $\epsilon$  зникає, більш того, ТК $\epsilon$  з від'ємного у La–БЛТ стає додатним у Sm–БЛТ [151].

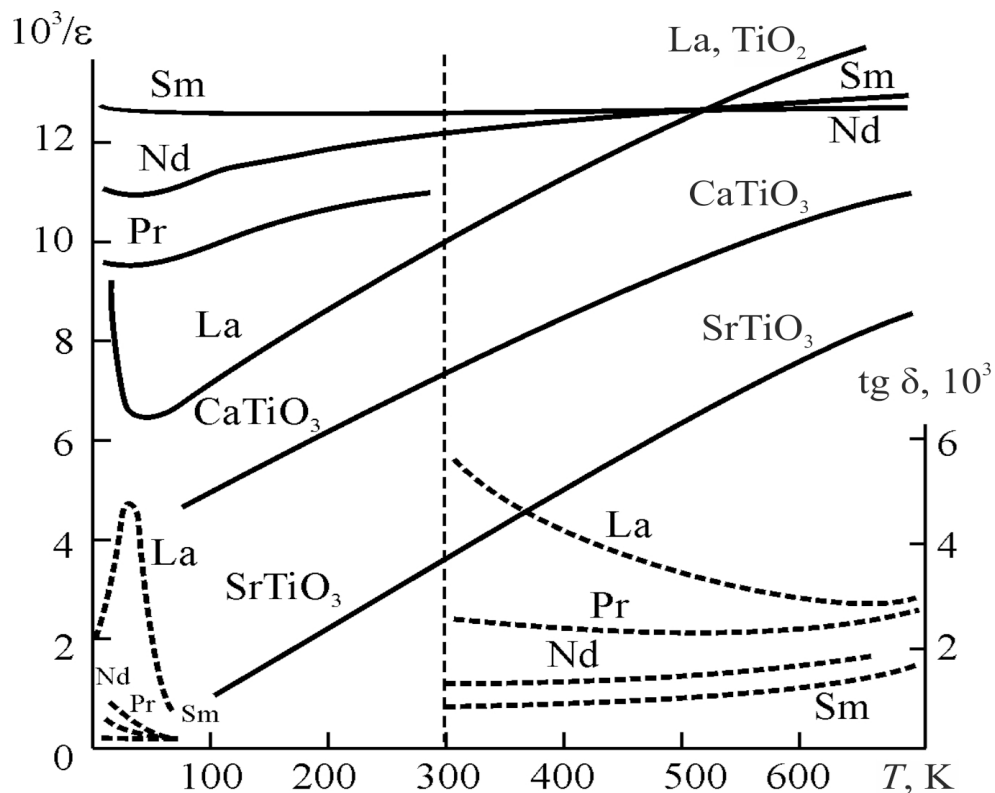


Рис. 3.19. Температурна залежність  $1/\epsilon$  (суцільні криві) і  $\text{tg } \delta$  (пунктирні криві) для БЛТ (La, Pr, Nd, Sm) і параелектриків; нижче 300 К частота 1 МГц, вище 300 К – 10 ГГц [29]

Як видно з рис. 3.19, за низьких температур залежність  $\varepsilon(T)$  навіть у La-БЛТ відрізняється від  $\varepsilon(T)$  для параелектриків: характеристика  $1/\varepsilon(T)$  має мінімум, що вказує на присутність релаксаційної поляризації [152]. Тоді як залежність  $\varepsilon(T)$  в параелектриках дотримується закону Кюрі-Вейсса  $\varepsilon = \varepsilon_1 + C/(T - \theta)$ , в деяких БЛТ залежність  $\varepsilon(T)$  задовольняє релаксаційному закону  $\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + K/T$ .

Температурні аномалії діелектричної проникності у БЛТ супроводжуються максимумами діелектричних втрат (рис. 3.19), що є типовим для релаксаційної поляризації. При зменшенні частоти, максимуми  $\varepsilon$  і  $\text{tg } \delta$ , по-перше, зменшуються уздовж ряду La – Pr – Nd (і зникають для Sm), і, по-друге, зміщуються у бік нижчих температур.

Зі збільшенням частоти (рис. 3.20), як це повинно бути для релаксаційних процесів, максимуми втрат зміщуються у бік більш високих температур. Дуже низька енергія активації приводить до того, що вище за температуру 100 К максимуми втрат можна спостерігати тільки в міліметровому діапазоні довжин хвиль ( $\sim 100 \dots 200$  ГГц) (рис. 3.20).

У БЛТ близько 80% від їх діелектричної сталої визначається ґратковою поляризацією, яка сильно пов'язана з процесом електронної релаксації. Останній має дуже низьку енергію активації ( $U \sim 0,01$  еВ), що несуттєво для НВЧ втрат у діапазоні робочих температур (250...350 К), але має різко виражений вплив на термостабільність діелектричної проникності БЛТ. Зокрема, електронні зв'язки лантанодних  $4f/5d$ -гібридних орбіталей в'язко пригнічують кореляцію між октаедрами і, отже, знижують звичайну температурну залежність параелектричної ґраткової моди коливань.

Частотні характеристики проникності та коефіцієнта втрат для трьох типових БЛТ наведено на рис. 3.21. У La-БЛТ мінімум втрат спостерігається на частоті близько 0,1 ГГц. Важливіші для застосування Sm- і Nd-БЛТ (які є компонентами для твердого розчину з  $\text{TK}\varepsilon \approx 0$ ) мають мінімум втрат якраз між метровим і дециметровим діапазонами хвиль, де ці діелектрики з їх  $\varepsilon \geq 100$  є найбільш перспективними.



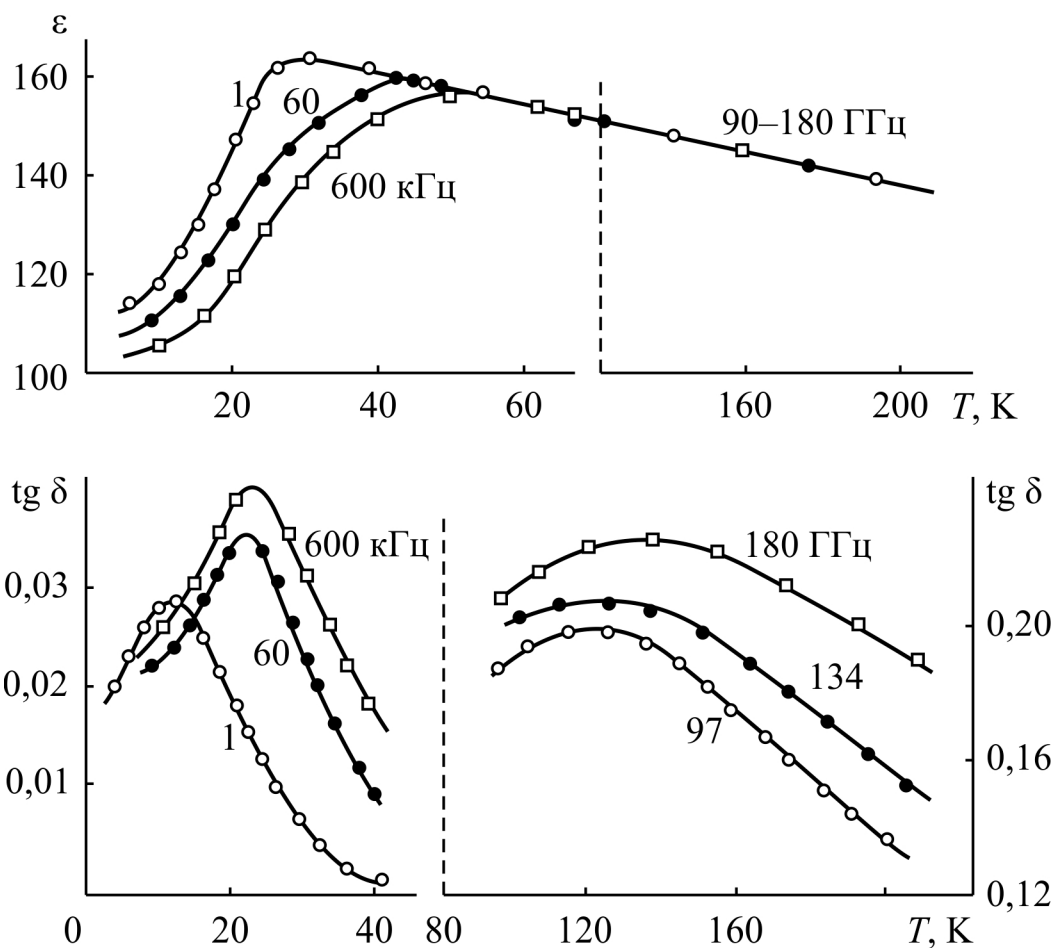


Рис. 3.20. Низькоенергетичний процес релаксації в La-БЛТ: на частотах 1...600 кГц аномалії  $\epsilon$  і  $\text{tg } \delta$  видно в інтервалі температур 4...60 К, на частотах 90...180 ГГц – 100...160 К [29]

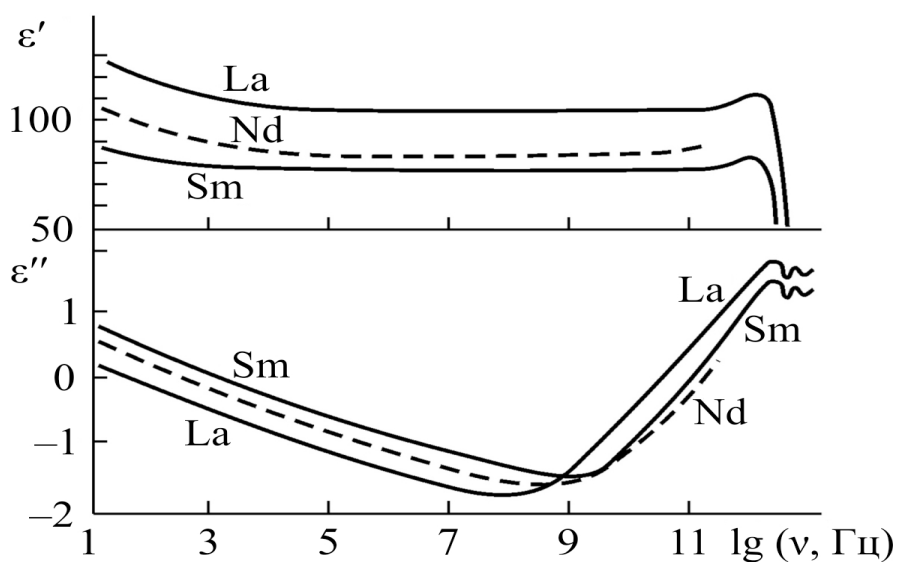


Рис. 3.21. Частотні залежності діелектричної проникності  $\epsilon'$  і коефіцієнта втрат  $\epsilon''$  барій-лантаноїдних тетратитанатів за температури 300 К [29]

Механізми діелектричних втрат у БЛТ пов'язані із структурним розупорядкуванням, особливо з наявністю небажаної полярної фази. Будь-які межі між зернами мають невпорядковану структуру, і їх частота релаксації може досягати мікрохвильового діапазону. Це полярні іонні нанорозмірні області, які є головною причиною поглинання на НВЧ. Саме тому технологія БЛТ кераміки повинна уникати появи полярної фази [153].

При практичному використанні (у інтервалі температур 200...400 К) власна релаксаційна частота цих процесів перевищує НВЧ, таким чином «релаксаційна добавка» разом із внеском ґратки забезпечує термостабільність сумарної діелектричної проникності.

### Висновки по розділу

1. Проведений у дисертації аналіз вказує на те, що велике значення  $\epsilon_{mw}$  можливе тільки в сегнетоелектриках і параелектриках типу зміщення. Проте, сегнетоелектрики через їх доменну структуру і відповідну дисперсію  $\epsilon(\omega)$  мають великі втрати на НВЧ. Таким чином, для діелектриків з дуже високим значенням  $\epsilon$  на НВЧ мають бути використані матеріали тільки на основі параелектриків.
2. Згідно висновку автора, тільки «жорсткі» параелектрики мають низькі мікрохвильові втрати ( $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$ ), але вони нетермостабільні ( $\text{TK}\epsilon \sim 1000 \text{ ppm/K}$ ).
3. У дисертації показано, що значна частина проникності  $\epsilon_{mw}$  у рутилі й перовскіті пов'язана із високополяризованими кисневими октаедрами  $\text{TiO}_6$ , сполученими вершинами. Автором обґрунтовується висновок, що ступенем взаємодії електронних оболонок і їх взаємним зміщенням можна керувати шляхом впровадження різних іонів між октаедрами. Таким чином можна значно послабити критичну залежність діелектричної проникності від температури  $\epsilon(T)$  зі зберіганням великої проникності.

4. У дисертації експериментально підтверджено, що прийнятні монофазні перовскітоподібні структури для БЛТ можливі тільки для церієвої групи ряду лантаноїдів. Головною особливістю цієї структури є те, що октаедри  $\text{TiO}_6$  пов'язані вершинами. Припускається, що у відомих НВЧ діелектриках типу БЛТ електронні зв'язки  $4f/5d$ -гібридних орбіталей, зумовлені іонами РЗЕ, в'язко пригнічують взаємодію октаедрів  $\text{TiO}_6$ , і ця нейтралізація вкрай сприятлива для термостабільності  $\epsilon$ . Для перевірки цього припущення був використаний метод діелектричної спектроскопії, починаючи від дуже низьких частот і до далекої інфрачервоної області, в інтервалі температур від 10...1000 К.
5. Зроблений висновок, що механізм аномально високої  $\epsilon_{mw}$  і низького  $\text{TK}\epsilon$  у БЛТ полягає у тому, що «м'яка» ґраткова мода (яка, як правило, приводить як до високої  $\epsilon$ , так і її теплової нестабільності) «пригнічується» некомпенсованими спінами в оболонках рідкісноземельних елементів, які порушують далекодіяну кореляцію сполучених вершинами кисневих октаедрів  $\text{TiO}_6$ . Головною причиною ефекту термостабільності є парамагнетизм, який є властивим церієвому ряду лантаноїдів.
6. Автором встановлено, що причиною значного збільшення діелектричних втрат у БЛТ у міліметровому діапазоні хвиль є низькочастотні коливання ґратки, пов'язані з низькоенергетичним релаксаційним процесом. Проте, ця особливість БЛТ не є великим недоліком, коли вони використовуються у метровому та дециметровому діапазонах довжин хвиль.
7. Головним висновком дослідження є те, що легування параелектриків іонами рідкоземельних елементів приводить до пригнічування парамагнетизмом параелектричної нестабільності діелектричної проникності. Тобто, парамагнетизм перешкоджає появі полярної фази і, таким чином, знижує НВЧ втрати, обумовлені полярною фазою.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

Синтез надвисокочастотних матеріалів із високим значенням діелектричної проникності, малим рівнем втрат і високою термостабільністю є актуальною науково-технічною задачею. Одним з перспективних шляхів розв'язку цієї задачі є використання залежності діелектричних властивостей та термостабільності діелектричних та композитних матеріалів від їх складу. Внаслідок теоретичних та експериментальних досліджень, проведених в роботі, показано, що:

1. Мале поглинання електроенергії на частотах 1...100 ГГц може бути реалізовано тільки з використанням малоінерційних механізмів поляризації (оптичної та інфрачервоної), які забезпечують низький внесок у діелектричні втрати.
2. У гігагерцовому діапазоні частот одночасно спостерігаються як високочастотний «хвіст» від релаксаційних втрат так і низькочастотний «хвіст» від резонансних втрат, але домінуючий механізм втрат для діелектриків з високою проникністю проявляється лише тоді, коли діелектрик знаходиться у полярній фазі. Отже, при розробці або застосуванні мікрохвильових діелектриків необхідно уникати наявності будь-яких полярних (нецентросиметричних) компонентів у складі діелектричної композиції.
3. Рівень енергетичних втрат у композитних матеріалах на основі полімерів, які містять в якості дисперсної фази металеві частки з високою провідністю, визначається в основному властивостями матриці. У роботі вперше отримано частотні та температурні залежності діелектричних втрат для деяких композитних матеріалів полімер–метал.
4. Підвищеного значення діелектричної проникності у  $\text{TiO}_2$  можна досягти у випадку, коли високополяризовні кисневі октаедри  $\text{TiO}_6$  прилягають один до одного своїми вершинами. Ступенем взаємодії електронних оболонок і

їх взаємним зміщенням можна керувати шляхом впровадження різних іонів між кисневими октаедрами  $\text{TiO}_6$ , що дає змогу значно послабити критичну залежність діелектричної проникності від температури  $\epsilon(T)$  зі зберіганням великої проникності.

5. Причиною ефекту термостабільності у БЛТ може бути парамагнетизм, властивий церієвому ряду лантаноїдів. Отримані результати підтверджують, що у відомих НВЧ діелектриках типу БЛТ електронні зв'язки  $4f/5d$ -гібридних орбіталей, зумовлені іонами РЗЕ, в'язко пригнічують взаємодію октаедрів  $\text{TiO}_6$ , що є вкрай сприятливим для підвищення термостабільності діелектричної проникності.
6. Легування параелектриків іонами рідкоземельних елементів приводить до пригнічування парамагнетизмом параелектричної нестабільності діелектричної проникності. Тобто, парамагнетизм перешкоджає появі полярної фази і, таким чином, знижує НВЧ втрати, обумовлені полярною фазою.
7. При виборі мікрохвильових діелектричних матеріалів для практичного застосування в різних частотних діапазонах необхідно керуватися наступними рекомендаціями:
  - для діелектриків із дуже високим значенням  $\epsilon$  на НВЧ мають бути використані матеріали тільки на основі «жорстких» параелектриків;
  - у разі використання на міліметрових хвилях як підкладок для інтегральних НВЧ схем напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  і  $A^{II}B^{VI}$ , які проявляють полярність, необхідно враховувати суттєве зростання поглинання з частотою. Тому у цьому частотному діапазоні значну перевагу мають підкладки з неполярного кремнію;
  - у метровому та дециметровому діапазонах довжин хвиль доцільно використовувати Sm- і Nd-БЛТ, оскільки у вказаних діапазонах вони мають мінімальні втрати;

- на основі встановленої причини термостабільності мікрохвильових діелектриків з високою проникністю, рекомендується застосовувати парамагнітні матеріали як компоненти для створення керамічних матеріалів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

01. Belous A. Microwave dielectrics based on complex oxide systems / A. Belous; ed. M. A. Silaghi // Dielectric Materials. – Rijeka : In-Tech, 2012. – PP. 113–152.
02. Ahu Ch.-W. Effects of microstructure on the microwave dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $(1-x)\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics / Ch.-W. Ahu, H.-J. Jang, S. Nahm et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – Vol. 23. – PP. 2473–2474.
03. Lin J-N. Dielectric Properties of  $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Complex Perovskite Ceramics / J-N. Lin, Ch.-T. Chia, H.-L. Liu et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 41. – PP. 6952–6956.
04. Ahn Ch.-W. Microstructure and Microwave Dielectric Properties of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics / Ch.-W. Ahn, S. Hahm, S.-J. Yoou et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 42. – PP. 6964–6968.
05. Nenasheva E. A. Microwave dielectric properties of ceramics based on  $\text{CaTiO}_3-\text{LnMO}_3$  system (Ln = La, Nd; M = Al, Ga) / E. A. Nenasheva, L. P. Mudroliubova, N. F. Kartenko // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – Vol. 23. – PP. 2443–2448.
06. Wakino K. Microwave characteristics of  $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  dielectric resonator / K. Wakino, K. Minai, H. Tamura // Journal of the American Ceramic Society. – 1984. – Vol. 67. – PP. 278–281.
07. Scott R. I. Development of low cost, high performance  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  based materials for microwave resonator applications / R. I. Scott, M. Thomas, C. Hampson // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – Vol. 23. – PP. 2467–2471.
08. Belous A. High-Q Microwave Dielectric Materials Based on the Spinel  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  / A. Belous, O. Ovchar, D. Durilin, M. Macek-Krzmanec,

- M. Valant, D. Suvorov // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89. – PP. 3441–3445.
09. Belous A. Temperature compensated microwave dielectrics based on lithium containing titanates / A. Belous, O. Ovchar // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 23. – PP. 2525–2528.
10. Пат. 25174 Україна, МПК (2006) G01N 17/00. Спосіб оцінки корозійного впливу полімерних матеріалів на стійкість металізації напівпровідникових виробів / О. В. Бакунцев, Ю. В. Діденко. – № и 2007 03656 ; заявл. 03.04.2007 ; опубл. 25.07.2007, Бюл. № 11. – 4 с.
11. Belous A. G. Microwave dielectrics with enhanced permittivity / A. G. Belous // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 26. – PP. 1821–1826.
12. Діденко Ю. В. Композитні НВЧ матеріали для захисту каналів передачі інформації / Ю. В. Діденко, І. В. Пацьора, Д. Д. Татарчук, Д. І. Царенко // *System Analysis and Information Technologies (SAIT 2011): Proc. of Int. Conf. (May 23 – 28, 2011, Kyiv, Ukraine)*. – Kyiv, 2011. – P. 435.
13. Шмыгин Д. А. Одно- и многослойные поглощающие СВЧ структуры на основе полимеруглеродных наноккомпозитов / Д. А. Шмыгин, Д. Д. Татарчук, Ю. В. Диденко // *СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: материалы 22-й Международной Крымской конференции (10 – 14 сентября 2012 г., г. Севастополь)*. – Севастополь, 2012. – С. 597–598.
14. Диденко Ю. В. Защитные материалы СВЧ-диапазона на основе нанодисперсных структур металл-диэлектрик / Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, В. А. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, Ю. И. Якименко // *Современные коммуникационные технологии (COMINFO'2010–Livadia): материалы VI междунар. науч.-техн. конф. (4 – 8 окт. 2010 г., г. Ялта – пгт Ливадия)*. – К., 2010. – С. 119–120.



15. Богуш В. А. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты / В. А. Богуш, Т. В. Борботько, А. В. Гусинский, Л. М. Лыньков, А. А. Тамело; под ред. Л. М. Лынькова. – Мн.: Бестпринт, 2003. – 406 с.
16. Железняк В. К. Защита информации от утечки по техническим каналам / В. К. Железняк. – СПб.: ГУАП, 2006. – 188 с.
17. Згуровский М. З. Использование проводных и радио технологий в системах Интернет-доступа. Часть 1. Интернет-доступ на основе кабельных, беспроводных и спутниковых систем / М. З. Згуровский, С. А. Кравчук, Т. Н. Нарытник, М. Е. Ильченко, Ю. И. Якименко // Электроника и связь. – 1999. – №7. – С. 3–13.
18. Morris J. E. Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging / James E. Morris. – Springer, 2008. – 543 p.
19. Ott H. W. Noise Reduction Techniques in Electronic Systems / Henry W. Ott. – New York: I. Wiley & Sons, 1988. – 429 p.
20. Борисова А. В. Наноструктурные материалы для информационных систем / А. В. Борисова, Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, Ю. И. Якименко // Современные коммуникационные технологии (COMINFO'2011–Livadia): материалы VII междунар. науч.-техн. конф. (10 – 14 окт. 2011 г., г. Ялта – пгт Ливадия). – К., 2011. – С. 196 – 197.
21. Диденко Ю. В. Экранирующие свойства композитных структур металл-диэлектрик в СВЧ диапазоне / Ю. В. Диденко, В. И. Молчанов, А. О. Олексенко, И. В. Пацёра, Д. Д. Татарчук, Д. И. Царенко // Прикладная радиоэлектроника. – 2012. – Т. 11. – № 1. – С. 104–107.
22. Didenko Yu. V. Coating to protect electronic devices from electromagnetic radiation on the base of multilayer nanostructures / Yu. V. Didenko, D. D. Tatarchuk // Современные информационно-коммуникационные технологии (COMINFO'2012–Livadia): материалы VIII междунар.

- науч.-техн. конф. (1 – 5 окт. 2012 г., г. Ялта – пгт Ливадия). – К., 2012. – С. 208–209.
23. Диденко Ю. В. Многослойные покрытия на основе композитных материалов для защиты от электромагнитного излучения / Ю. В. Диденко, И. В. Пацёра, Д. Д. Татарчук // Прикладная радиоэлектроника. – 2012. – Т. 11. – № 4. – С. 519–521.
  24. Koo J. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, And Applications / J. Koo. – McGraw-Hill Professional, 2006. – 272 p.
  25. Mai Y.-W. Polymer nanocomposites / Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu. – CRC Press, 2006. – 594 p.
  26. Кокодий Н. Г. Поглощение СВЧ излучения очень тонким двухслойным цилиндром / Н. Г. Кокодий // Радиотехника и электроника. – 2006. – № 51. – С. 1–4.
  27. Didenko Y. V. High Frequency Dielectrics: Nature of Loss / Y. V. Didenko, Y. M. Poplavko // Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2014): Proc. of 34th Int. Sci. Conf. (April 15 – 18, 2014, Kyiv, Ukraine). – Kyiv, 2014. – PP. 73–77.
  28. Poplavko Y. M. Nature of Losses in High Frequency Dielectrics / Y. M. Poplavko, Y. V. Didenko, D. D. Tatarchuk // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2014): материалы XIII междунар. конф. (2 – 6 июня 2014 г., Санкт-Петербург, Россия). – Санкт-Петербург, 2014. – С. 27–30.
  29. Поплавко Ю. М. Диэлектрическая спектроскопия твердых тел / Ю. М. Поплавко. – Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 253 с.
  30. Didenko Y. V. Effective conductivity of microwave dielectric materials / Y. V. Didenko, D. D. Tatarchuk, V. I. Molchanov, Y. M. Poplavko // Electronics and Communications. – 2014. – Vol. 19. – №2(79). – PP. 23–28.
  31. Tagantsev A. K. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications / A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev,

- J. Venkatesh, N. Setter // *Journal of Electroceramics*. – 2003. – Vol. 11. – PP. 5–66.
32. Didenko Y. V. Temperature Dependences of Losses in High Frequency Dielectrics / Y. V. Didenko, Y. M. Poplavko, D. D. Tatarchuk // *Electronics and Communications*. – 2014. – Vol. 19. – №4(81). – PP. 28–35.
33. Диденко Ю. В. Частотные и температурные зависимости диэлектрических потерь в полупроводниках на СВЧ / Ю. В. Диденко // *Electronics and Communications*. – 2015. – Т. 20. – №3(86). – С. 9–11.
34. Поплавко Ю. М. Мікрохвильова діелектрична спектроскопія [Текст]: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, В. І. Молчанов, В. А. Казміренко. – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – 304 с.
35. Поплавко Ю. М. Фізика діелектриків: підручник / Ю. М. Поплавко; за заг. ред. акад. НАН України Ю. І. Якименка. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 572 с.
36. Поплавко Ю. М. П'єзоелектрики: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, Ю. І. Якименко. – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 328 с.
37. Диденко Ю. В. Анализ композитных систем методами СВЧ / Ю. В. Диденко, В. А. Мачулянский, Д. Д. Татарчук // *Перспективні напрямки сучасної електроніки: матеріали наук.-практ. конф. (21 – 23 квіт. 2010 р., м. Київ)*. – К., 2010. – С. 30–31.
38. Didenko Yu. V. Microwave properties of composite structures of metal-insulator / Yu. V. Didenko, V. I. Molchanov, O. O. Oleksenko, I. V. Patsora, D. D. Tatarchuk, D. I. Tsarenko // *Электроника и связь*. – 2012. – №2(67). – С. 10–13.
39. Диденко Ю. В. СВЧ-характеристики металлодиэлектрических нанокompозитных материалов / Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, О. В. Теличкина, Ю. И. Якименко // *СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: материалы 20-й междунар.*

- Крымской конф. (13 – 17 сент. 2010 г., г. Севастополь). – Севастополь, 2010. – С. 811–812.
40. Didenko Yu. V. Microwave properties of composite structures of metal-insulator / Yu. V. Didenko, V. I. Molchanov, O. O. Oleksenko, I. V. Patsora, D. D. Tatarchuk, D. I. Tsarenko // *Электроника и нанотехнологии (ЭЛНАНО-2012): материалы XXXII междунар. науч.-техн. конф. (10 – 11 апр. 2012 г., г. Киев)*. – К., 2012. – С. 44–45.
41. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 399 с.
42. Didenko Y. V. The specific conductivity of metal-polymer composites in the microwave range / Y. V. Didenko, D. D. Tatarchuk, I. V. Patsora, I. I. Kharabet, A. S. Franchuk // *Electronics and Communications*. – 2014. – Vol. 19. – №3(80). – PP. 9–12.
43. Kharabet I. I. Modeling of parameters of composite metal-polymer systems / I. I. Kharabet, D. D. Tatarchuk, Y. V. Didenko, I. V. Patsora // *Microwaves, Radar and Wireless Communications (MIKON-2014): Proc. of 20th Int. Conf. (June 16 – 18, 2014, Gdansk, Poland)*. – Gdansk, 2014. – PP. 321–324.
44. Виноградов А. П. Электродинамика композитных материалов / А. П. Виноградов; под ред. Б. З. Каценеленбаума. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 208 с.
45. Усанов Д. А. Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок / Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль, А. В. Романов // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81, вып. 1. – С. 106–110.
46. Татарчук Д. Д. Композиты на основе диэлектриков в технике СВЧ / Д. Д. Татарчук, Ю. М. Поплавко, В. А. Казмиренко, А. В. Борисов, Ю. В. Диденко // *Известия высших учебных заведений. Радиоэлектроника*. – 2016. – Т. 59. – №2. – С. 33–43.

47. Tatarchuk D. D. Frequency dependences of the dielectric parameters of the metal-insulator composites / D. D. Tatarchuk, Y. V. Didenko, A. V. Borisov // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2014): материалы XIII междунар. конф. (2 – 6 июня 2014 г., Санкт-Петербург, Россия). – Санкт-Петербург, 2014. – С. 266–269.
48. Олексенко А. О. СВЧ материалы на основе структур металл-диэлектрик / А. О. Олексенко, Ю. В. Диденко, И. В. Пацёра, Д. И. Царенко // Електроніка-2011: IV міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених (29 – 31 бер. 2011 р., м. Київ). – К., 2011. – Ч. 1. – С. 168–172.
49. Диденко Ю. В. Температурная зависимость диэлектрических параметров композитных материалов металл-полимер в СВЧ-диапазоне / Ю. В. Диденко, И. В. Пацёра, Д. Д. Татарчук, Е. И. Харабет // Электроника и связь. – 2012. – №5(70). – С. 132–134.
50. Didenko Y. Thermal dependence of “metal-polymer” type composite materials’ dielectric properties in ultra-high frequency band / Y. V. Didenko, I. V. Patsora, D. D. Tatarchuk, I. I. Kharabet, A. S. Franchuk // Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2013): Proc. of XXXIII Int. Sci. Conf. (April 16 – 19, 2013, Kyiv, Ukraine). – Kyiv, 2013. – PP. 90–93.
51. Didenko Y. Temperature Dependences of the Dielectric Permittivity and Dissipation Factor for Nanocomposites Metal–Polymer / Y. Didenko, D. Tatarchuk, I. Kharabet, A. Franchuk, Y. Yakimenko // Electronics Technology «Automotive Electronics»: Proc. of 36-th Int. Spring Seminar (May 8 – 12, 2013, Alba Iulia, Romania). – Alba Iulia, 2013. – PP. 158–159.
52. Харвей А. Ф. Техника сверхвысоких частот / А. Ф. Харвей. – М. : Советское радио, 1965. – Т. 1. – 784 с.
53. Казміренко В. А. Діелектричні фазообертачі надвисоких частот [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.27.01 : захищена 15.09.03 / Казміренко Віктор Анатолійович. – К., 2003. – 146 с.

54. Поплавко Ю. М. Методы исследования керамических сегнетоэлектриков в сантиметровом диапазоне / Ю. М. Поплавко // Изв. Киевского политехнического института. – 1962. – № 40. – С. 42.
55. Поплавко Ю. М. К вопросу о точном измерении диэлектрических параметров сегнетоэлектриков на СВЧ / Ю. М. Поплавко // ЖЭТФ. – 1962. – Том 43. – №3(9). – С. 800.
56. Roberts S. A New Method for Measuring Dielectric Constant and Loss in the Range of Centimeter Waves / S. Roberts, A. Von Hippel // Journal of Applied Physics. – 1946. – Vol. 17. – Issue 7. – PP. 610–616.
57. Малов Н. Н. О применении волноводов для изучения электрических свойств вещества при весьма высоких частотах / Н. Н. Малов // ЖЭТФ. – 1946. – Том 16. – №7. – С.607–613.
58. Бурдун Г. Д. Измерение диэлектрической проницаемости и потерь твердых диэлектриков в сантиметровом диапазоне с помощью волноводов / Г. Д. Бурдун // ЖЭТФ. – 1946. – Том 16. – №7. – С. 607–613.
59. Липаева Г. А. К вопросу об измерении высокой диэлектрической проницаемости твердых диэлектриков на сантиметровых волнах / Г. А. Липаева, Г. И. Сканава // Физика диэлектриков. – Изд. АН СССР, 1958. – С. 124–128.
60. Жестков В. Ф. Об измерении диэлектрических констант сегнетоэлектриков в трехсантиметровом диапазоне длин волн / В. Ф. Жестков, Е. Н. Сидоренко // Электронная техника, серия 8 «Радиодетали». – 1970. – № 2(19). – С. 135–141.
61. Брок А. Я. Метод резонанса короткозамкнутого отрезка линии передачи для СВЧ исследований сегнетоэлектриков / А. Я. Брок. – Рига: Издательство ЛГУ, 1972. – 148 с.

62. Бурсиан Э. В. Дисперсия в титанате бария в миллиметровом диапазоне выше температуры перехода / Э. В. Бурсиан, В. В. Рычгорский, Я. Г. Гершберг // ФТТ. – 1971. – Том 13. – №2. – С. 541–544.
63. Bethe K. On microwave Behavior of Nonlinear Dielectrics / K. Bethe. – Philips Research Reports Supplements, 1970. – №2. – 145 pp.
64. Петров В. М. Измерение СВЧ диэлектрической проницаемости параэлектриков  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  в поперечном смещающем поле / В. М. Петров, С. А. Крынецкая, Б. М. Букштам // Изв. вузов. – 1971. – №9. – С. 20–25.
65. Мироненко И. Г. Исследование диэлектрических потерь в сегнетоэлектриках на основе  $\text{BaTiO}_3$  в широком диапазоне частот / И. Г. Мироненко, Н. Н. Антонов, В. В. Неженцев // Изв. ЛЭТИ. – 1968. – Вып. 64. – С. 148–156.
66. Бурсиан Э. В. Сегнетоэлектрический резонатор / Э. В. Бурсиан, В. В. Шапкин, А. Ф. Баранов, В. В. Рычгорский // Уч. записки Ленинградского Госуд. Педагогического института им. А.И. Герцена. – 1967. – Вып. 3. – С. 3–13.
67. Диденко Ю. В. СВЧ методы измерения параметров диэлектрических материалов на основе составного диэлектрического резонатора / Ю. В. Диденко, В. И. Молчанов, В. М. Пашков, Д. Д. Татарчук, Д. А. Шмыгин // Electronics and Communications. – 2014. – Т. 19. – №6(83). – С. 14–20.
68. Sheen J. Comparisons of microwave dielectric property measurements by transmission/reflection techniques and resonance techniques / Jyh Sheen // Measurement Science and Technology. – 2009. – 20, 042001. – 12 p.
69. Blackham D. V. An Improved Technique for Permittivity Measurements Using a Coaxial Probe / D. V. Blackham, R. D. Pollard // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 1997. – Vol. 46. – No. 5. – PP. 1093– 1099.

70. Bergo P. Dielectric properties and structural features of barium-iron phosphate glasses / P. Bergo, S. T. Reis, W. M. Pontuschka, J. M. Prison, C. C. Motta // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – No. 336. – PP. 159–164.
71. Хиппель А. Диэлектрики и их применение. – М.: Госэнергоиздат, 1959. – 336 с.
72. Поплавко Ю. М. Сегнетоэлектрические свойства  $\text{BaTiO}_3$  на СВЧ / Ю. М. Поплавко // *Физика твердого тела*. – 1962. – № 4. – С. 1062.
73. Методические указания к самостоятельной работе по курсу «Физика диэлектриков» для студентов специальности 2003 / Сост. Ю. М. Поплавко, Б. Я. Языцкий. – К. : КПИ, 1988. – 56 с.
74. Брандт А. А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах / А. А. Брандт. – М.: Физматгиз, 1963. – 403 с.
75. Baker-Jarvis J. Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements / J. Baker-Jarvis // *NIST Technical Note*. – 1990. – No. 1341. – P. 154.
76. Baker-Jarvis J. Improved technique for determining complex permittivity with the transmission/reflection method / J. Baker-Jarvis, E. J. Vanzura, W. A. Kissick // *IEEE Transactions Microwave Theory and Techniques*. – 1990. – Vol. 38. – No. 8. – PP. 1096–1103.
77. Van den Broeck T. Parametric modelling of complex permittivity and permeability / T. Van den Broeck, G. Dhondt, A. Barel, L. Martens // *IEEE MTT-S: Proc. of the Int. Microwave Symposium Digest (June 17 – 21, 1996, San Francisco, California)*. – San Francisco, 1996. – Vol. 3. – PP. 1419–1422.
78. Ligthart L. P. A fast computational technique for accurate permittivity determination using transmission line methods / L. P. Ligthart // *IEEE Transactions Microwave Theory and Techniques*. – 1983. – Vol. 31. – No. 3. – PP. 249–254.



79. Nicolson A. M. Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques / A. M. Nicolson, G. F. Ross // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 1970. – Vol. 19. – No. 4. – PP. 377–382.
80. Weir W. B. Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies / W. B. Weir // Proceedings of the IEEE. – 1974. – Vol. 62(1). – PP. 33–36.
81. Vanzura E. J. Intercomparison of permittivity measurements using the transmission/reflection method in 7-mm coaxial transmission lines / E. J. Vanzura, J. R. Baker-Jarvis, J. H. Grosvenor, M. D. Janezic // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1994. – Vol. 42. – No. 11. – PP. 2063–2070.
82. Dube D. C. Dielectric measurements of package materials in an inhomogeneously filled rectangular waveguide / D. C. Dube, M. T. Lanagan, S. J. Jang // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. – Vol. 70, No. 10. – PP. C-278–C-280.
83. Catala-Civera J. M. Accurate determination of the complex permittivity of materials with transmission reflection measurements in partially filled rectangular waveguides / J. M. Catala-Civera, A. J. Canos, F. L. Penaranda-Foix, E. De Los Reyes Davo // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 2003. – Vol. 51. – No.1. – PP. 16–24.
84. Lanagan M. T. Microwave dielectric properties of antiferroelectric lead zirconate / M. T. Lanagan, J. H. Kim, S. J. Jang, R. E. Newnham // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – Vol. 71. – No. 4. – PP. 311–316.
85. Lanagan M. T. A microwave dielectric measurement technique for high permittivity materials / M. T. Lanagan, J. H. Kim, D. C. Dube, S. J. Jang, R. E. Newnham // Ferroelectrics. – 1988. – Vol. 82(1). – PP. 91–97.

86. Sabisky E. S. Measurement of the dielectric constant of rutile ( $\text{TiO}_2$ ) at microwave frequencies between 4.2 and 300 K / E. S. Sabisky, H. J. Gerritsen // *Journal of Applied Physics*. – 1962. – Vol. 33(4). – PP. 1450–1453.
87. Afsar M. N. Accurate measurement of complex permittivity of liquids using the in-waveguide technique / M. N. Afsar, Y. Wang, A. N. Andreucci // *Precision Electromagnetic Measurements: Conference Digest (16 – 21 June, 2002, Ottawa, Ontario, Canada)*. – Ottawa, 2002. – PP. 6–7.
88. Hayashi Y. Simultaneous measurement of permittivity and permeability of lossy sheet using flanged rectangular waveguide / Y. Hayashi, G. Mishima, K. Hirayama // *Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)*. – 2003. – Vol. 86. – Issue 7. – PP. 32–41.
89. Afsar M. N. Permittivity measurement of low and high loss liquids in the frequency range of 8 to 40 GHz using waveguide transmission line technique / M. N. Afsar, N. Suwanvisan, Y. Wang // *Microwave and Optical Technology Letters*. – 2006. – Vol. 48. – Issue 2. – PP. 275–281.
90. Kazmirenko V. Waveguide methods for ferroelectric materials measurement at microwaves / V. Kazmirenko, Y. Prokopenko, L. Pereverzeva, Y. Poplavko, B. Kim, M. Jeong, S. Baik // *Электроника и связь*. – 2001. – №10. – С. 137–139.
91. Powles J. G. The Measurement of Dielectric Properties of High Permittivity Materials at Centimeter Wavelengths / J. G. Powles, W. Jackson // *Proceedings of the IEE – Part III: Radio and Communication Engineering*. – 1949. – Vol. 96. – Issue 43. – PP. 383–389.
92. Поплавко Ю. М. Физика активных диэлектриков : учебное пособие / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, И. П. Раевский; под ред. проф. В. П. Сахненко. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 480 с.

93. Venkatesh M. S. An overview of dielectric properties measuring techniques / M. S. Venkatesh, G. S. V. Raghavan // Canadian biosystems engineering. – 2005. – Vol. 47 (7). – PP. 15–30.
94. Sheen J. Study of microwave dielectric properties measurements by various resonance techniques / J. Sheen // Measurement. – 2005. – Vol.37. – No. 2. – PP. 123–130.
95. Sucher M. Handbook of Microwave Measurements. Vol 2. Chapter 8 / M. Sucher; ed. M. Sucher, J. Fox. – New York: Brooklyn Polytechnic Press, 1963. – PP. 417–803.
96. Kwok R. S. Characterization of high-Q resonators for microwave-filter applications / R. S. Kwok, J. F. Liang // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1999. – Vol.47. – No.1. – PP. 111–114.
97. Kobayashi Y. Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod method / Y. Kobayashi, M. Katoh // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1985. – Vol. 33. – No. 7. – PP. 586–592.
98. Xu D. A novel method for characterizing the surface resistance of two conducting plates shorted at both ends of a dielectric resonators / D. Xu, Z. Li // 15th European Microwave Conf. Proc. – 1985. – PP. 912–916.
99. Hakki B. W. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range / B. W. Hakki, P. D. Coleman // IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1960. – Vol. 8. – No. 4, PP. 402–410.
100. Courtney W. E. Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators / W. E. Courtney // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1970. – Vol. 18. – No. 8. – PP. 476–485.
101. Tamura H. Low temperature properties of microwave dielectrics / H. Tamura, H. Matsumoto, K. Wakino // Japanese Journal of Applied Physics. – 1989. – Vol. 28. – Suppl. 28-2. – PP. 21–23.

102. Konaka T. Relative permittivity and dielectric loss tangent of substrate materials for high- $T_c$  film / T. Konaka, M. Sato, H. Asano, S. Kubo // *Journal of Superconductivity*. – 1991. – Vol. 4. – No. 4. – PP. 283–288.
103. Lui M. L. An efficient volume integral equation approach for characterization of lossy dielectric materials / M. L. Lui, K. L. Wu // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. – 2004. – Vol. 52. – No. 11. – PP. 2464–2473.
104. Prokopenko Yu. V. Anisotropic disk dielectric resonator with conducting end faces / Yu. V. Prokopenko, Yu. F. Filipov // *Technical Physics*. – 2002. – Vol. 47. – No. 6. – PP. 731–736.
105. Barannik A. A.Q factor of a millimeter-wave sapphire disk resonator with conductive end plates / A. A. Barannik, Yu. V. Prokopenko, Yu. F. Filipov, N. T. Cherpak, I. V. Korotash // *Technical Physics*. – 2003. – Vol. 48. – No. 5. – PP. 621–625.
106. Akay M. F. Resonance characteristics of whispering gallery modes in parallel-plates-type cylindrical dielectric resonators / M. F. Akay, Yu. Prokopenko, S. Kharkovsky // *Microwave and Optical Technology Letters*. – 2004. – Vol. 40. – No. 2. – PP. 96–101.
107. Cherpak N. T. Accurate microwave technique of surface resistance measurement of large-area HTS films using sapphire quasioptical resonator / N. T. Cherpak, A. A. Barannik, Yu. V. Prokopenko, Yu. F. Filipov, S. Vitusevich // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2003. – Vol. 13. – No. 2. – PP. 3570–3573.
108. Guillon P. Accurate resonant frequencies of dielectric resonators / P. Guillon, Y. Garault // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. – 1977. – Vol. 25. – No. 11. – PP. 916–922.
109. Krupka J. Uncertainty of complex permittivity measurements by split-post dielectric resonator technique / J. Krupka, A. P. Gregory, O. C. Rochard,

- R. N. Clarke, B. Riddle, J. Baker-Jarvis // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21(15). – PP. 2673–2676.
110. Krupka J. Properties of shielded cylindrical quasi-TE<sub>0nm</sub>-mode dielectric resonators / J. Krupka // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. – 1988. – Vol. 36. – Issue 4. – PP. 774–779.
111. Krupka J. A dielectric resonator for measurements of complex permittivity of low loss dielectric materials as a function of temperature / J. Krupka, K. Derzakowski, B. Riddle, J. Baker-Jarvis // *Measurement Science and Technology*. – 1998. – Vol. 9. – No. 10. – PP. 1751–1756.
112. Krupka J. Complex permittivity measurements of low loss microwave ceramics employing higher order quasi TE<sub>0np</sub> modes excited in a cylindrical dielectric sample / J. Krupka, W.-T. Huang, M.-J. Tung // *Measurement Science and Technology*. – 2005. – Vol. 16. – No. 4. – PP. 1014–1020.
113. Sheen J. Microwave measurements of dielectric properties using a closed cylindrical cavity resonator / J. Sheen // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2007. – Vol. 14. – Issue 5. – PP. 1139–1144.
114. Plourde J. K. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> as a microwave dielectric resonator / J. K. Plourde, D. F. Linn, H. M. O'Bryan, J. Jr. Thomson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1975. – Vol. 58. – Issue 9–10. – PP. 418–420.
115. Onoda M. Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss / M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama, S. Nomura // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 21. – Part 1. – Number 12. – PP. 1707–1710.
116. Sheen J. Microwave dielectric properties measurements using the waveguide reflection dielectric resonator / J. Sheen // *IEEE Instrumentation and Measurement Technology (IMTC): Proc. of Conf. (May 1 – 3, 2007, Warsaw, Poland)*. – Warsaw, 2007. – PP. 1–4.

117. Split post dielectric resonators for dielectric measurements of substrates. Agilent Application Note 5989-5384EN.
118. Krupka J. Comparison of split post dielectric resonator and ferrite disc resonator techniques for microwave permittivity measurements of polycrystalline yttrium iron garnet / J. Krupka, S. A. Gabelich, K. Derzakowski, B. M. Pierce // Measurement Science and Technology. – 1999. – Vol. 10. – No. 11. – PP. 1004–1008.
119. Mazierska J. Complex permittivity measurements at variable temperatures of low loss dielectric substrates employing split post and single post dielectric resonators / J. Mazierska, J. Krupka, M. V. Jacob, D. Ledenyov // IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest. – 2004. – Vol. 3. – PP. 1825–1828.
120. Prokopenko Y. Split Dielectric Resonator Properties (Frequency Tuning, Film Measurements) / Y. Prokopenko, V. Pashkov, D. Smygin, A. Yeremenko // Microwave & Radar Week in Poland (MIKON-2006): Proc. of conf. (May 22 – 24, 2006, Krakow, Poland). – Krakow, 2006. – PP. 323–325.
121. Татарчук Д. Д. Вимірювання НВЧ параметрів матеріалів методом діелектричного резонатора *E*-типу / Д. Д. Татарчук // Електроніка и связь. – 2002. – №14. – С. 22–23.
122. Молчанов В. І. Вимірювання НВЧ параметрів діелектричних матеріалів методом тонкого діелектричного резонатора / В. І. Молчанов, В. М. Пашков, Д. Д. Татарчук, А. С. Франчук // Electronics and Communications. – 2015. – Vol. 20. – №1(84). – PP. 23–26.
123. Татарчук Д. Д. Вимірювання НВЧ параметрів матеріалів методом неоднорідного мікросмушкового резонатора / Д. Д. Татарчук, В. І. Молчанов, Ю. В. Діденко, М. С. Сергєєв, Ю. М. Поплавко // Electronics and Communications. – 2016. – Т. 21. – №2(91). – С. 6–9.

124. Заявка 3267 Україна, МПК(2015.01) G01R 27/26. Комірка на основі напівхвильового мікросмужкового резонатора для вимірювання комплексної діелектричної проникності матеріалів на надвисоких частотах / В. М. Пашков, Д. Д. Татарчук, В. І. Молчанов, Ю. М. Поплавко, Ю. В. Діденко, М. С. Сергєєв. – № и 2015 12840 ; заявл. 25.12.2015.
125. Захаров А. В. Новый подход к построению фильтров, перестраиваемых варикапами / А. В. Захаров, М. Е. Ильченко // Радиотехника и электроника. – 2010. – Т. 55. – № 12. – С. 1523–1531.
126. Захаров А. В. Добротность сегнетоэлектрических конденсаторов, используемых в перестраиваемых фильтрах сверхвысоких частот / А. В. Захаров [и др. ] // Радиотехника и электроника. – 2011. – Т. 56. – № 8. – С. 1017–1022.
127. Handbook of Condensed Matter and Materials Data / Ed. W. Martienssen, H. Warlimont. – Berlin–Heidelberg: Springer, 2005. – 1124 p.
128. Безбородов Ю. М. Фильтры СВЧ на диэлектрических резонаторах / Ю. М. Безбородов, Т. Н. Нарытник, В. Б. Фёдоров. – К.: Тэхника, 1989. – 184 с.
129. Татарчук Д. Д. Комбіновані структури НВЧ з діелектричним резонансом *E*-типу [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.27.01 : захищена 29.01.2001 / Татарчук Дмитро Дмитрович. – К., 2000. – 170 с.
130. Безбородов Ю. М. Фильтры СВЧ на диэлектрических резонаторах / Ю. М. Безбородов, Т. Н. Нарытник, В. Б. Федоров. – К. : Тэхника, 1989. – 184 с.
131. Eremenko A. High-*Q* Dielectric Resonator with Operated Slit (Tunability, Thermal Stability, Film Measurements) / A. Eremenko, D. Shmigin, V. Pashkov, V. Molchanov, Y. Poplavko // International Microwave Symposium, 2005 IEEE MTT-S: proc. of conf. (June 12 – 17, 2005, Long Beach, California, USA). – DOI: 10.1109/MWSYM.2005.1516857.

132. Didenko Y. V. Polarization Mechanisms in Thermal Stable Microwave BLT Ceramics. Part 1: “Hard” Paraelectrics Peculiarities / Y. V. Didenko, Y. M. Poplavko // *Electronics and Communications*. – 2015. – Vol. 20. – №1(84). – PP. 18–22.
133. Нарытник Т. Н. Исследование термостабильных диэлектриков для высокочастотных СВЧ диэлектрических резонаторов / Т. Н. Нарытник, А. Г. Войтенко, Б. А. Ротенберг [и др.] // *Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ*. – 1978. – № 10. – С. 102–106.
134. Поплавко Ю. М. Диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью в технике СВЧ / Ю. М. Поплавко, В. М. Пашков, В. П. Бовтун. – К. : Знание, 1982. – 20 с.
135. Poplavko Y. M. Physical Mechanisms Determining Microwave Dielectrics Properties (Part 1. Thermal Stability Nature) / Y. M. Poplavko, Y. V. Didenko, Y. I. Yakimenko // *Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2015): Proc. of 35th Int. Sci. Conf. (April 21 – 24, 2015, Kyiv, Ukraine)*. – Kyiv, 2015. – PP. 23–28.
136. Torrance J. B. The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal / J. B. Torrance // *Accounts of Chemical Research* – 1979. – Vol. 12. – PP. 79–86.
137. Kaim W. The coordination chemistry of TCNE, TCNQ and related polynitrile  $\pi$  acceptors / W. Kaim, M. Moscherosch // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1994. – Vol. 129. – PP. 157–193.
138. Anderson P. W. Remarks on giant conductivity in TTF-TCNQ / P. W. Anderson, P. A. Lee, M. Saitoh // *Solid State Communications*. – 1973. – Vol. 13. – PP. 595–598.
139. Князев А. С. «Мягкая мода» в колебательном спектре  $\text{CaTiO}_3$  / А. С. Князев, Ю. М. Поплавко, В. П. Захаров, В. В. Алексеев // *ФТТ*. – 1973. – Т. 15. – № 10. – С. 3006–3010.



140. Князев А. С. Колебательный спектр рутила / А. С. Князев, В. П. Захаров, И. А. Митюрева, Ю. М. Поплавко // ФТТ. – 1973. – Т. 15. – № 8. – С. 2371–2377.
141. Белоус А. Г. Диэлектрические спектры перовскитов  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$  / А. Г. Белоус, В. И. Бутко, Г. Н. Новицкая, Ю. М. Поплавко, Е. Ф. Ушаткин // ФТТ. – 1985. – Т. 27. – № 7. – С. 2013–2017.
142. Поплавко Ю. М. Физические основы термостабильности СВЧ диэлектриков / Ю. М. Поплавко, А. Г. Белоус // Диэлектрики и полупроводники. – К.: Изд-во Киев. ун-та, 1985. – Вып. 25. – С. 3–15.
143. Zhu T. The stability, electronic structure, and optical property of  $\text{TiO}_2$  polymorphs / T. Zhu, Sh.-P. Gao // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118 (21). – P. 11385–11396.
144. Бутко В. И. СВЧ диэлектрические свойства барийлантаноидных тетратитанатов / В. И. Бутко, А. Г. Белоус, Е. А. Ненашева [и др.] // ФТТ. – 1984. – Т. 26. – № 10. – С. 2951–2955.
145. Poplavko Y. Microwave dielectric relaxation in barium lanthanide tetratitanates (BLT) / Y. Poplavko, V. Borisov, V. Molchanov // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 156. – No. 1. – PP. 351–356.
146. Tamura H. Lattice vibration of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  crystal with ordered perovskite structure / H. Tamura, D. Sagala, K. Wakino // Jap. Journ. Appl. Phys. – 1986. – Vol. 25. – Part 1. – No. 6. – PP. 787–791.
147. Бугаенко Л. Т. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л. Т. Бугаенко, С. М. Рябых, А. Л. Бугаенко // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 363–384.
148. Поплавко Ю. М. Магнетики в електроніці: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, І. П. Голубєва, Ю. В. Діденко; за заг. ред. акад. НАН України Ю. І. Якименка. – К.: НТУУ «КПІ», 2014. – 366 с.

149. Бутко В. И. Электрические параметры твердых растворов титанатов редких земель / В. И. Бутко, А. Г. Белоус, С. В. Полянецкая [и др.] // Укр. хим. журнал. – 1984. – Т. 50. – № 11. – С. 1139–1142.
150. Бутко В. И. Колебательные спектры перовскитов  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$  / В. И. Бутко, А. Г. Белоус, Н. П. Евтушенко, В. И. Петренко, В. И. Молчанов, Ю. М. Поплавко // ФТТ. – 1986. – Т. 28. – № 4. – С. 1181–1183.
151. Poplavko Y. M. Physical Mechanisms Determining Microwave Dielectrics Properties (Part 2. Dielectric Losses Nature) / Y. M. Poplavko, Y. V. Didenko, Y. I. Yakimenko // Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2015): Proc. of 35th Int. Sci. Conf. (April 21 – 24, 2015, Kyiv, Ukraine). – Kyiv, 2015. – PP. 29–34.
152. Мамсурова Л. Г. Аномальное поведение диэлектрических характеристик дититанатов РЗЭ при низких температурах / Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, Н. Г. Трусевич, Л. Г. Щербакова // ФТТ. – 1985. – Т. 27. – № 6. – С. 1625–1630.
153. Didenko Y. V. Polarization Mechanisms in Thermal Stable Microwave BLT Ceramics. Part 2: Paramagnetism suppress soft mode / Y. V. Didenko, Y. M. Poplavko // Electronics and Communications. – 2015. – Vol. 20. – №2(85). – PP. 9–14.