МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ. МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

Ю. М. Поплавко, В. І. Молчанов, В. А. Казміренко

МІКРОХВІЛЬОВА ДІЕЛЕКТРИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ



Київ 2011



3MICT

ПЕРЕДМОВА ВСТУП	7
Розділ 1. ФІЗИЧНІ МЕХАНІЗМИ ЕЛЕКТРИЧНОЇ	
ПОЛЯРИЗАЦІЇ	19
1.1. Основні властивості поляризації діелектриків	19
1.1.1. Характеристика електроіндукованої	
полязирації	19
1.1.2. Діелектрична нелінійність	21
1.1.3. Діелектрична анізотропія	22
1.2. Механізми електроіндукованої поляризації	26
1.2.1. Поляризація пружного зміщення	27
1.2.2. Теплова та міграційна поляризація	30
1.3. Динамічні властивості пружної і теплової	
поляризації	37
1.3.1. Пружна поляризація і рівняння Лоренца	37
1.3.2. Динаміка теплової поляризації та рівняння Дебая	44
1.3.3. Взаємодія електромагнітних хвиль	
з різними кристалами	48
1.4. Механізми діелектричних втрат	52
1.4.1. Тангенс кута діелектричних втрат	52
1.4.2. Класифікація мікроскопічних	
механізмів утрат	54
1.4.3. Діелектричні втрати на електропровідність	55
1.4.4. Діелектричні втрати за теплової поляризації	57
1.4.5. Діелектричні втрати в разі пружної поляризації	62
1.5. Діелектричні спектри	65
1.5.1. Основні визначення	66
1.5.2. Розмитий релаксаційний спектр лисперсії є	68
1 5 3 Розмитий резонансний спектр лисперсії є [*]	77
1 5 4 Нормальний розполіл релаксаторів	•••• /
і осниляторів	87

1.5.5. Порівняння дисперсійних моделей	
релаксатора і осцилятора	90
1.6. Дисперсія ефективної діелектричної	
проникності	93
1.7. Резюме	102
Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
ДІЕЛЕКТРИКІВ НА МІКРОХВИЛЯХ	105
2.1. Загальна характеристика методів	
вимірювання діелектричної проникності та втрат	
у діапазоні надвисоких частот	105
2.2. Методи ліній передавання	110
2.2.1. Метод короткого замикання	110
2.2.2. Метод передавання-відбивання	113
2.2.3. Вимірювання за допомогою	
трансформаторів опору	116
2.2.4. Похибки вимірювання	121
2.2.5. Метод коаксіальної лінії	125
2.2.6. Методи вимірювання відкритими лініями	
та у вільному просторі	129
2.3. Метод діелектричного резонатора	132
2.4. Вимірювання тонких плівок	140
2.4.1. Хвилевідний метод вимірювання тонких плівок	141
Розділ 3. МІКРОХВИЛЬОВІ СПЕКТРИ РІЗНИХ	
МАТЕРІАЛІВ	147
3.1. Параметри напівпровідників на мікрохвилях	149
3.1.1. Мікрохвильові дослідження кремнію	
та арсеніду галію	150
3.1.2. Напівпровідники з нестійким електронним	
спектром (TTF-TCNO)	154
3.2. Діелектричні властивості іонних кристалів	
і полікристалів	162
3.3. Параелектрики типу зміщення	168
3.4. Термостабільні надвисокочастотні діелектрики	
3 ВИСОКОЮ Е	
3.5 Мікрохвильові властивості мінералів	
стекол ситалів кераміки та плівок	191
/1	

3.5.1. Мінерали	. 191
3.5.2. Стекла і ситали	. 193
3.5.3. Діелектрична кераміка	. 196
3.5.4. Діелектричні плівки, інтегровані	
в мікроелектронні прилади	. 198
3.5.5. Нелінійні параелектричні плівки	. 198
3.6. Діелектричні спектри сегнетоелектриків	
типу «порядок-безпорядок»	. 204
3.6.1. Сегнетоелектрики: загальні відомості	. 206
3.6.2. Мікрохвильова дисперсія у тригліцинсульфаті	. 209
3.6.3. Теорія дисперсії є в околі сегнетоелектричного	
фазового переходу з дипольним	
упорядкування структури	.215
3.6.4. Узагальнення діелектричних спектрів	
невпорядкованих сегнетоелектриків.	. 223
3.7. Діелектричні спектри сегнетоелектриків	
типу зміщення	. 228
3.7.1. Діелектрична дисперсія у полярній фазі	. 231
3.7.2. Діелектрична дисперсія є	
у параелектричній фазі	. 236
3.7.3. Теорія діелектричних спектрів	
сегнетоелектриків типу зміщення	. 240
3.7.4. Узагальнення діелектричних спектрів	
сегнетоелектриків з фазовим переходом	
типу зміщення	. 245
3.8. Діелектричні спектри релаксорних	
сегнетоелектриків	. 248
3.8.1. Особливості релаксорів	. 248
3.8.2. Електрично індуковані піро- та п'єзоелектричні	
ефекти у релаксорах	. 249
3.8.3. Особливості частотно-температурних	
залежностей є релаксорів	. 253
Розділ 4. ПРИКЛАДИ ТЕХНІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ	
МІКРОХВІЛЬОВИХ ДІЕЛЕКТРИКІВ	. 261

4.1. Діелектричні резонансні елементи	
мікрохвильової техніки	

4.1.1. Резонансні елементи мікрохвильових трактів	263
4.2. Об'ємні діелектричні резонатори	267
4.2.1. Керування резонансною частотою	
діелектричного резонатора	272
4.3. Діелектричні фільтри НВЧ	278
4.4. Діелектричні керовані фільтри	
з електромеханічним керуванням	284
4.4.1. Мікроелектромеханічне перестроювання	285
4.4.2. Керований фільтр на смужковій лінії	286
4.4.3. Фільтр зі стрибком імпедансу,	
керованим з торця	288
4.5. Діелектричні фазообертачі	289
4.5.1. Параелектричний фазообертач	289
4.5.2. Узгоджений планарний параелектричний	
фазообертач	293
4.5.3. Діелектричний хвилевідний фазообертач з	
п'єзокеруванням	294
4.5.4. Інтегральні діелектричні фазообертачі з	
п'єзокеруванням	397
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	302



ПЕРЕДМОВА

Процесори сучасних комп'ютерів працюють на надвисоких частотах (НВЧ), що відповідають мікрохвильовому діапазону, і з кожним роком ці частоти підвищуються. Для забезпечення подальшого прогресу в інформаційній технології в елементах транзисторів потрібно використовувати мікрохвильові діелектрики з підвищеною діелектричною проникністю. Для розроблення таких компонентів потрібна мікрохвильова діелектрична спектроскопія.

У телекомунікаціях чітко спостерігається тенденція до підвищення частотного діапазону. Радіорелейні лінії вже працюють на частотах 3 ... 80 ГГц. У мобільній телефонії широко використовують телекомунікаційні пристрої з частотою декілька гігагерців і розроблюють системи на частоти до 60 ГГц. Важливими компонентами для такої НВЧ апаратури є спеціальні діелектрики, для дослідження яких необхідні знання фізики електричної поляризації та енергетичних втрат. Найважливішим методом визначення цих параметрів є діелектрична спектроскопія, якій і присвячено цей навчальний посібник. Діелектричну спектроскопію використовують у сучасних дослідженнях природи фазових переходів у твердих тілах.

Для бакалаврів і магістрів електронної техніки важливо мати чітке уявлення про природу діелектричної проникності та механізми втрат, а також про особливі властивості мікрохвильових діелектриків та їх застосування у пристроях сучасної мікроелектроніки.

Навчальний посібник дасть змогу майбутньому інженеру електронної техніки ознайомитися з природою основних фізичних ефектів у діелектриках, сучасними методиками їх дослідження на мікрохвилях та з параметрами конкретних діелектричних матеріалів, на яких ґрунтується сучасна електроніка і приладобудування. Використано науковий внесок авторів у цю галузь, а також сучасну наукову літературу, здебільшого зарубіжні (англомовні) джерела.



рирода електричної поляризації і електричних втрат матеріалів становить один з основних розділів фізики. Мікро- і макроскопічні механізми поляризації є предметом вивчення, а *діелектрична спектроскопія* – найважливіший метод дослідження. Цим методом не тільки оцінюють якість тих або інших діелектриків, але й досліджують механізми фазових переходів у твердих тілах, полімерах, рідких кристалах, біологічних об'єктах та ін. При цьому найважливішим частотним діапазоном дослідження є мікрохвилі – частотний діапазон 0,3...300 ГГц, який зазвичай називають також діапазоном НВЧ.

У сучасній електроніці з поляризацією діелектриків і напівпровідників пов'язані питання мікромініатюризації і підвищення швидкодії інформаційних систем. Процесори провідних виробників, наприклад фірми Intel, уже працюють на мікрохвильових частотах 2...4 ГГц (і розробляються для частоти до 7 ГГц). У телекомунікації від властивостей, використаних в апаратурі діелектриків, залежать надійність і якість зв'язку. При цьому, як і в обчислювальній техніці, у техніці зв'язку натепер основним діапазоном є НВЧ.

Наприклад, у мобільних телефонах для зв'язку використовують діапазон частот 0,8...3 ГГц, для радіорелейного і супутникового зв'язку — діапазон частот 3...40 ГГц, а для локальних телекомунікацій нині освоюють діапазон 60 ГГц. Важливу роль у розробленні та вдосконаленні засобів зв'язку відіграють діелектричні компоненти мікрохвильових пристроїв і систем, а технічні властивості цих компонентів визначаються механізмами діелектричної поляризації.

Навчальний посібник складається з чотирьох розділів:

1) «Фізичні механізми діелектричної поляризації»;

2) «Методи дослідження діелектриків на мікрохвилях»;

3) «Мікрохвильові спектри різних матеріалів»;

4) «Приклади технічного застосування мікрохвильових діелектриків».

У першому розділі навчального посібника теоретично розглядаються фізичні механізми, що зумовлюють ті або інші властивості мікрохвильових матеріалів. Поляризація, індукована зовнішнім електричним полем, описується діелектричною проникністю є. В електрофізиці цей параметр використовують у фундаментальних положеннях:

• у законі Кулона величина є характеризує зменшення сили взаємодії електричних зарядів;

• у законі Фарадея є є чинником збільшення ємності електричних конденсаторів;

• у рівняннях Максвелла–Лоренца параметр $\sqrt{\epsilon}$ характеризує уповільнення швидкості поширення електромагнітних хвиль у речовині.

Очевидно, що у всіх трьох випадках ідеться про один і той же фізичний параметр, оскільки кожен із згаданих законів може бути виведений з інших. У класичному розумінні параметр є (так само, як магнітна проникність µ і електрична провідність σ) випливає з усереднень рівнянь Максвелла, уперше виведених Лоренцом понад 100 років тому. Такі усереднення проводилися за фізично нескінченно малим проміжком часу і фізично нескінченно малим об'ємом. Малим часом можна вважати $\tau \le 10^{-14}$ с, а об'єм оцінюється в речовині радіусом, що дорівнює приблизно десять міжатомних відстаней.

Обгрунтований Лоренцом класичний параметр «діелектрична проникність» натепер потребує уточнення у зв'язку з величезною кількістю різноманітних сучасних експериментальних даних, отриманих різними методиками для різних кристалів, кераміки, полімерів і композиційних матеріалів.

У навчальному посібнику поставлено й розв'язано деякі дискусійні питання про природу параметра, який називають діелектричною проникністю є. Розглянуто також питання про теоретично можливе максимально досяжне значення цього параметра.

Діелектрична спектроскопія як метод дослідження непровідних (або слабкопровідних) речовин у широкому діапазоні частот $(10^{-3}...10^{16} \, \Gamma \, \mu)$ уможливлює поділ різних поляризаційних механізмів і визначення їх діелектричних внесків (рис. В.1).

Методом діелектричної спектроскопії визначається також частотна залежність діелектричних втрат, а під час дослідження температурно-частотних характеристик можна визначити час релаксації і потенціальні енергетичні бар'єри, що характеризують механізми поляризації.



Рис. В.1. Діелектричні спектри різних кристалів і діелектричні внески різних механізмів: опт – електронний зсув; ІЧ – іонна поляризація; дип – дипольна орієнтація; ЕМ – електромеханічний внесок; ЕК – електрокалоричний внесок

Як відомо, *зсув електронних орбіталей* атомів (іонів, молекул) є найбільш високочастотним механізмом електричної поляризації, який встигає встановлюватися на оптичних частотах (близько 10^{15} Гц) і визначає величину діелектричної проникності $\varepsilon_{\text{опт}}$ (рис. В.1, *a*).

У випадку *іонної поляризації* взаємний зсув катіонних та аніонних підґраток кристалів має резонансну дисперсію в інфрачервоному діапазоні частот і зумовлює діелектричний внесок ε_{Iq} (рис. В.1, *в*). Дипольна орієнтація (рис. В.1, *б*) є порівняно низькочастотним механізмом, що приводить до релаксаційної дисперсії і робить внесок $\varepsilon_{дип}$.

Тільки ці механізми поляризації відповідають мікроскопічній моделі Лоренца. Макроскопічний механізм поляризації сумішей Максвелла–Вагнера також приводить до релаксаційної дисперсії, але за набагато нижчих частот: 10⁻³...10³ Гц (на рис. В.1 цього механізму поляризації не показано).

Більшість низькочастотних і радіочастотних електричних вимірювань величини є різних діелектриків і напівпровідників виконують методом визначення ємності електричного конденсатора за змінної напруги, зокрема за значенням реактивного струму, зумовленим «електричним зсувом» частинок матеріалу за заданої електричної напруги. За такого визначення є можуть виникнути такі невизначеності.

1. У разі впливу електричного поля на нецентросиметричний кристал «реактивна» (що повертається) енергія може додатково запасатися в механічній формі – у вигляді пружної деформації діелектрика, який є п'єзоактивним. Однак метод визначення є за вимірюваннями «ємності конденсатора» не дає змоги відрізнити реактивний струм, зумовлений механічною деформацією, від реактивного струму, викликаного власне мікроскопічними механізмами електричної поляризації. Тому було введено поняття електромеханічного внеску у величину є, що позначено через ε_{em} (рис. В.1, г).

нічного внеску у величину є, що позначено через є_{ем} (рис. В.1, *г*).
2. У полярному діелектрику (піроелектрику) енергія може оборотно запасатися в тепловій формі (електрокалоричний ефект). Діелектричний внесок цього механізму можна позначити як є_{ек}.

Ці два ефекти, що очевидно не задовольняють визначення Лоренца, зазвичай описуються як збільшення діелектричної проникності на величини є_{ем} і є_{ек}.

Але такі діелектричні внески, навіть за вимірювань на одній і тій же частоті, можуть істотно різнитися для досліджуваних зразків діелектриків різного розміру, оскільки ε_{em} і ε_{ek} насамперед залежать від геометричних розмірів і механічних (теплових) умов, у яких перебуває досліджуваний конденсатор, утворений п'єзоелектриком або піроелектриком. 3. У багатьох діелектричних матеріалах, які широко використовуються в електронній техніці, застосовують як упорядковані, так і невпорядковані *суміші* діелектриків з напівпровідниками і провідниками. При цьому вимірювана «електрична ємність» такої неоднорідної суміші може виявитися багаторазово збільшеною, що знову зумовлюється підвищенням діелектричної проникності. Суміш може задовольняти умови «поляризації Максвелла–Вагнера» з нагромадженням об'ємних або приелектродних електричних зарядів. Для опису проникності таких неоднорідних матеріалів зазвичай використовують поняття ефективної діелектричної проникності є_{еф.}

4. У нелінійних діелектриках (наприклад, у сегнетоелектриках і параелектриках) пряма пропорційність реактивного струму величині прикладеної напруги різко порушується, тому доводиться вводити ефективну діелектричну проникність ε_{еф}.

Завданням діелектричної спектроскопії є, зокрема, експериментальне виявлення і поділ усіх внесків у є від різних механізмів поляризації.

Механізми електроіндукованої поляризації поділяють на два класи (рис. В.2). При цьому діелектрична проникність, зумовлена «класичними» механізмами, умовно називається «істинною» є для того, щоб відрізнити її від загальноприйнятого терміна «ефективна проникність» є еф.

Очевидно, що в разі підвищення ємності досліджуваних конденсаторів з неоднорідними сумішами мова може йти тільки про «ефективні» параметри $\varepsilon_{e\phi}$.

Для нелінійних діелектриків параметр $\varepsilon_{e\phi}$ має зовсім іншу природу і визначається шляхом усереднення «миттєвих» значень є за період синусоїдальної напруги. При цьому «миттєва» величина є при переполяризації доменів сегнетоелектрика може досягати значення 3·10⁵. Таке значення є іноді спостерігається в точці Кюрі сегнетоелектриків. Ця величина є може вважатися максимально досяжним значенням «справжньої» є в однорідному діелектрику (тобто такої є, яка відповідає моделі Лоренца).

У навчальному посібнику також розглядаються природа діелектричного внеску від електромеханічного ефекту ε_{em} і природа електрокалоричного внеску ε_{ex} . Знак питання на рисунку означає дискусійний характер обговорюваної теми.



Рис. В.2. Класифікація діелектричних унесків різних механізмів поляризації

Наприклад, якщо під час вимірювання зразка діелектрика відбувається п'єзоелектрична деформація, то в експерименті визначається величина ε^{X} – «ємність» механічно вільного п'єзоелектричного зразка, у якому немає механічних напружень (X = 0). Навпаки, якщо деформація x досліджуваного зразка «заборонена» (x = 0), що забезпечується або спеціальними механічними умовами, або вимірюваннями на частотах, вищих від власних резонансних частот зразка, то визначається величина $\varepsilon^{x} < \varepsilon^{X}$. Цю ситуацію, звичайно, можна було б подати й по-іншому: як вимірювання у різних умовах електричної індукції D^{x} і D^{x} , причому $\varepsilon_{em} = \varepsilon^{X} - \varepsilon^{x}$. Важливо відзначити, що діапазон частот «п'єзоелектричного затиснення», у якому виникають п'єзорезонанси, визначається *розмірами* досліджуваного зразка і *може істотно відрізнятися* для одного й того самого п'єзоелектричної проникності не допускає залежності параметра ε від того, чи має зразок розміри кілька міліметрів або сантиметрів. Тому ε^{X} слід вважати ефективною діелектричною проникністю.

Природа діелектричної проникності та механізми втрат електричної енергії під час поляризації детально розглянуто в першому розділі видання.

Другий розділ навчального посібника присвячено методикам вивчення діелектричних спектрів у мікрохвильовому діапазоні.

Мікрохвильові дослідження діелектричної проникності діелектриків і напівпровідників важливі не тільки для електроніки, але й для фізики твердого тіла. Найскладнішими є вимірювання під час дослідження сегнетоелектриків, особливо поблизу їх фазових переходів. Динаміка кристалічних граток передбачає істотні аномалії сегнетоелектричних властивостей на НВЧ. Тому точне і надійне вимірювання діелектричної проникності та втрат сегнетоелектричних та інших матеріалів з високою діелектричною проникністю залишається актуальним завданням як науки, так і електронного матеріалознавства.

Найважливішою відмінністю сегнетоелектричних та споріднених матеріалів є їх висока діелектрична проникність є, що становить $10^2...10^4$. На НВЧ висока діелектрична проникність може супроводжуватися великими діелектричними втратами tg $\delta \sim 0,01...1$. Тому дослідження таких матеріалів у діапазоні НВЧ вимагає особливих підходів. Класифікацію методів дослідження сегнетоелектриків у діапазоні НВЧ показано на рис. В.3.





У навчальному посібнику наведено характеристику методів вимірювання (рис. В.3) і детально описано найважливіші з них.

У третьому розділі розглянуто діелектричні спектри найважливіших діелектриків, зокрема сегнетоелектриків і параелектриків. Ці дослідження дозволяють зрозуміти природу фазових переходів у кристалах, оцінити нелінійні властивості і надати рекомендації щодо технічного застосування таких матеріалів. Основні класи матеріалів, що досліджуються методом діелектричної спектроскопії, показано на рис. В.4.



Рис. В.4. Основні матеріали, що досліджуються методом мікрохвильової діелектричної спектроскопії

Особливу увагу приділено термостабільним НВЧ діелектрикам з високою проникністю, що застосовуються в сучасній техніці як діелектричні резонатори (ДР), основи мікросхем НВЧ, фільтри та фазообертачі НВЧ.

У четвертому розділі наведено приклади технічного застосування мікрохвильових діелектриків. Діелектрики застосовують у НВЧ техніці як конструкційні матеріали, а також як середовища для передачі НВЧ сигналів і їх перетворення (фільтрації, модуляції, детектування і т. ін.). У техніці НВЧ застосовують найрізноманітніші діелектрики – кераміку, кристали, ситали, полімери і композити.

Часто виникає потреба у застосуванні «радіопрозорих» матеріалів з дуже низькими діелектричними втратами і зазвичай з низькою діелектричною проникністю.

Такими є, наприклад, НВЧ композити типу «кераміка – повітря» (пінокераміка), що залежно від щільності мають величину $\varepsilon = 1, 2...3$, а також композити «полімер – повітря» (НВЧ пінопласт), що характеризується діелектричною проникністю $\varepsilon = 1,05...1,3$. Але для певних застосувань (у військовій і космічній техніці) «радіопрозорі» НВЧ матеріали повинні мати підвищену діелектричну проникність ($\varepsilon = 5...10$) за низьких діелектричних втрат, високу механічну міцність і термостійкість до 1 000 °С і вище.

Із самого початку розвитку техніки НВЧ властивостям діелектричних матеріалів приділялася велика увага, оскільки електромагнітні хвилі можуть поширюватися тільки в діелектриках. У системах НВЧ для поширення сигналів переважно використо-

У системах НВЧ для поширення сигналів переважно використовуються *металеві* хвилеводи, заповнені повітрям ($\varepsilon \approx 1$) або іншими діелектриками.

У *діелектричних* хвилеводах з $\varepsilon = 2...10$ електромагнітне поле зосереджене переважно всередині діелектрика, однак деяка частина енергії втрачається через випромінювання. Тому діелектричні хвилеводи застосовуються переважно в міліметровому і субміліметровому діапазонах довжин хвиль, де металеві хвилеводи характеризуються значними втратами енергії.

Діелектричні матеріали широко використовують для виготовлення таких елементів НВЧ, як основи для мікросмужкових ліній, електричні конденсатори, діелектричні резонатори, а також як елементи фазообертачів.

Для технічних застосувань насамперед необхідні низькі втрати електромагнітної енергії і висока температурна стабільність властивостей діелектриків (сталість є у разі зміни температури).

стей діелектриків (сталість є у разі зміни температури). Для сучасної мікроелектроніки НВЧ особливе значення становлять матеріали з *високою діелектричною проникністю*. Вони також повинні бути термостабільними і мати мале поглинання на надвисоких частотах.

Тактова частота сучасних комп'ютерів сягає НВЧ діапазону. Тому в пристроях динамічної пам'яті на транзисторах необхідно застосовувати НВЧ діелектрики з підвищеною проникністю ($\varepsilon = 20...100$), що суттєво зменшує розміри пристроїв. Іноді для НВЧ техніки першорядне значення має можливість електричного керування величиною ε за умови невеликих діелектричних втрат і т. ін.

Сучасні і перспективні галузі застосування НВЧ діелектриків з високою є показано на рис. В.5.

Застосування таких матеріалів у мініатюрних конденсаторах і як основ НВЧ мікросхем дозволяє зменшити їх планарні габарити в є разів. Найчастіше НВЧ діелектрики використовують для виготовлення об'ємних ДР, для яких вимоги є > 20 і tgδ < 0,001 є обов'язковими.

Лінійні термостабільні діелектрики – основний клас НВЧ діелектриків з підвищеним значенням є, що нині застосовуються. Їх використовують переважно як основи НВЧ мікросхем і як ДР.



Рис. В.5. Галузі застосування надвисокочастотних діелектриків з великою величиною є

Оптимізація вибору таких НВЧ діелектриків за величиною є визначається частотним діапазоном їх використання. Так, якщо на метрових і дециметрових хвилях використовують діелектричні матеріали з величиною є = 300 ... 100, то в діапазоні сантиметрових і міліметрових хвиль потрібні діелектрики з є = 40 ... 20.

Оскільки зовнішня термостабілізація для НВЧ пристроїв небажана, то параметри застосовуваного діелектрика мають не змінюватися з температурою: вони повинні мати малий температурний коефіцієнт діелектричної проникності: $TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} < 10^{-5} \frac{1}{K}$. Такі НВЧ діелектрики порівнюються не тільки за ε , але й за величиною діелектричних втрат.

Нелінійні НВЧ діелектрики (з керованою діелектричною проникністю) інтенсивно досліджуються в багатьох лабораторіях світу і їх тільки починають застосовувати в техніці. Проте забезпечити термостабільність є і малі втрати неможливо.

Поглинальні матеріали («абсорбери») також є об'єктом сучасних досліджень. Для них необхідною характеристикою є саме великі діелектричні втрати, здатні вже в тонких шарах (або в порошках) забезпечити майже повне загасання коливань НВЧ.

Найбільш детально розглянуто приклади застосування НВЧ діелектриків для виготовлення резонаторів, фільтрів та фазообертачів.



ФІЗИЧНІ МЕХАНІЗМИ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

1.1. Основні властивості поляризації діелектриків

Блектричні заряди в структурі діелектриків зв'язані дуже сильно, тому концентрація вільних носіїв заряду, що спричиняють електропровідність, у діелектриках зазвичай вкрай мала. У зв'язку з цим вважається (за деякими винятками), що у постійному полі діелектрики не мають електричної провідності: $\sigma = 0$. Найважливішою властивістю діелектриків є *електрична поляризація*, яка індукується прикладеним ззовні електричним полем. У деяких діелектриках (піро- і сегнетоелектриках) поляризація не тільки індукується зовнішнім полем, але й може існувати спонтанно (самовільно), що зумовлено існуванням у них внутрішньокристалічного електричного поля.

1.1.1. Характеристики електроіндукованої поляризації

У разі електроіндукованої поляризації (яка відбувається під дією зовнішнього електричного поля) електричні заряди частинок, з яких складається діелектрик, зміщуються з рівноважного положення, внаслідок чого в діелектрику індукується *електричний момент*:

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^{N} q_i x_i ,$$

де N – кількість заряджених частинок діелектрика; q_i – електричний заряд *i*-ї частинки; x_i – зміщення цього заряду від рівноважного положення під дією електричного поля **E**. Одиницею вимірювання величини електричного моменту є кулон-метр: **M** = Кл·м.

Об'ємна густина електричного моменту називається поляризованістю: $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$, де V- об'єм поляризованого діелектрика. Одиниця вимірювання поляризованості: $\mathbf{P} = \text{Кл/м}^2$, що відповідає й іншому визначенню \mathbf{P} як густини поверхневого зв'язаного заряду на металевих електродах поляризованого діелектрика. Поляризованість (яку часто, але не цілком точно, називають *по-ляризацією*) кількісно характеризує міру електричного моменту в діелектрику і залежить як від значення електричного поля, так і від структурних особливостей (хімічного складу) цього діелектрика. Очевидно, що поляризованість тим більша, чим вища *напруженість електричного поля*, що визначається виразом $\mathbf{E} = \mathbf{U}/l$, де \mathbf{U} – електрична напруга, прикладена до діелектрика; l – товщина діелектрика. Одиниця напруженості електричного поля відповідно $\mathbf{E} = \mathbf{B}/M$.

У загальному випадку залежність **Р**(**E**) може бути складною, але для більшості діелектриків, якщо електричне поле невелике, зв'язок **Р** та **E** можна вважати лінійним:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} , \qquad (1.1)$$

де χ – *діелектрична сприйнятливість* (безрозмірний параметр).

Для вакууму $\chi = 0$, для більшості діелектриків $\chi = 0,5...10$, але діелектрична сприйнятливість параелектриків і сегнетоелектриків може бути дуже великою: $\chi = 10^2...10^5$. Параметр $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \, \Phi/м$ називається *електричною сталою*,

Параметр $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \, \Phi/м$ називається *електричною сталою*, яка в системі CI узгоджує розмірності **Р** та **E** ($\Phi - \phi a p a \partial a - o guhu-$ ця електричної ємності, $\Phi = K \pi/B$).

Крім вектора поляризованості, для опису електричної поляризації вводиться ще один параметр – вектор *електричної індукції* **D**:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \,. \tag{1.2}$$

Індукція визначається в тих же одиницях, що й поляризованість: $\mathbf{D} = K_{\pi}/M^2$ і також характеризується поверхневою густиною електричного заряду на металевому електроді. Якщо діелектрик з металевими електродами вважати електричним конденсатором, то електрична індукція характеризує *повний заряд* на обкладках цього конденсатора: $D = \rho_{\pi}$, у той час, як поляризованість *P* характеризує тільки ту частину повного заряду, що *зв'язана зарядами протилежного знака*, які прилягають до поверхні поляризованого діелектрика: $P = \rho_{\pi} (1 - \varepsilon^{-1})$, де $\rho_{\pi} - густина$ поверхневого електричного заряду на електродах (рис. 1.1).

Діелектрична проникність є вводиться як коефіцієнт пропорційності електричної індукції та напруженості поля:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E} \,. \tag{1.3}$$



Рис. 1.1. Макроскопічний опис електричної поляризації

Безрозмірний параметр ε – відносна діелектрична проникність, що зв'язана з діелектричною сприйнятливістю χ простим співвідношенням: $\varepsilon = 1 + \chi$.

Дослідження частотної залежності діелектричної проникності є(ω) покладено в основу методу діелектричної спектроскопії.

1.1.2. Діелектрична нелінійність

У сильних електричних полях прості лінійні співвідношення (1.1)–(1.3) порушуються, оскільки істотною стає діелектрична *нелінійність*: $\varepsilon = \varepsilon(E)$, тому що $\chi = \chi(E)$. Нелінійність більшості діелектриків мала і може враховуватися тільки в умовах впливу на діелектрик украй великих електричних полів: $10^8...10^{10}$ В/м (у той час, як електрична міцність $E_{\text{міц}}$ твердих діелектриків менша: $E_{\text{міц}} = 10^7...10^9$ В/м). Таким чином, у більшості діелектрична в пробій настає раніше, ніж у них могла б помітно проявитися

нелінійність. Однак у деяких матеріалах – сегнетоелектриках та параелектриках – нелінійність може виявитися значною вже в полях 10⁵ В/м, тобто в електричних полях, значно менших, ніж напруженість електричного пробою.

Діелектрична нелінійність є фізичною основою для ряду сучасних та перспективних застосувань *параелектричних матеріалів* у мікрохвильовій електроніці.

Для опису діелектричної нелінійності функціональну залежність $\varepsilon(E)$ або $\chi(E)$ доцільно подати у вигляді швидкозбіжного степеневого ряду:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \varepsilon_4 E^4 + \dots \qquad (1.4)$$

Для діелектриків *центросиметричної структури*, до яких, зокрема, належить і електрострикційна кераміка, коефіцієнти при непарних степенях E стають нульовими, оскільки залежність $\varepsilon(E)$ парна. Зважаючи на швидку збіжність ряду (1.4), можна співвіднести параметр ε_2 з диференціальним параметром діелектричної нелінійності N_{ε} :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2; \quad N_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E}; \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{2E} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \frac{\varepsilon N_{\varepsilon}}{2E}. \quad (1.5)$$

Що стосується нецентросиметричних діелектриків, до яких належить більшість активних діелектриків, то потрібно враховувати як парні, так і непарні степені у рівнянні (1.5). Зважаючи на швидку збіжність ряду (1.4), досить враховувати тільки коефіцієнт ε_1 , за допомогою якого можна виразити параметр нелінійності у вигляді

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E; \quad \varepsilon_1 = \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \varepsilon N_{\varepsilon}.$$

Залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля відображає мікроскопічні процеси поляризації, за яких від внутрішньокристалічного поля F (зв'язаного з полем E) нелінійно залежить *діелектрична поляризованість* α .

1.1.3. Діелектрична анізотропія

Напруженість електричного поля E, поляризованість P та електрична індукція D – векторні величини. Вектори **D**, **E** і **P** у звичайних *ізотропних* діелектриках – колінеарні. Зв'язок цих векторів в

електричному конденсаторі з металевими обкладками, який містить ізотропний діелектрик, показано на рис. 1.1, е.

Напрямки векторів **D**, **E** і **P** в *анізотропному* діелектрику різні – відповідно до векторного співвідношення (1.2): **D** = ε_0 **E** + **P**. Якщо діелектрик ізотропний, то ця векторна сума відповідає сумі довжин векторів, оскільки напрямки всіх трьох векторів збігаються.

Навпаки, в анізотропному діелектрику електричне поле, збуджене зарядами на обкладках конденсатора і напрямлене перпендикулярно до цих обкладок (рис. 1.1, *e*), індукує поляризацію, напрямлену відповідно до особливостей пружних зв'язків електричних зарядів анізотропного діелектрика, тому *вектор* Р *не є паралельним вектору* Е.

Сумарний вектор електричної індукції **D** також відрізняється за напрямком від вектора **E**, унаслідок чого діелектрична проникність, що характеризує зв'язок **D** і **E** ($\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$), виявляється особливим параметром, що відрізняється у *різних напрямках*.

Відповідно полярні вектори **D**, **E** і **P** можна подавати і без позначення вектора, але з нижнім індексом m, n = 1, 2, 3. Перетворюючи один вектор в інший, описують електричну поляризацію так:

$$D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_m E_n, \qquad (1.6)$$

Відповідно маємо: $P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn} E_n$. Таким чином, для анізотропних середовищ потрібно використовувати компоненти тензорів ε_{mn} і χ_{mn} із *двома індексами*. Один з цих індексів походить від вектора впливу (у цьому випадку E_n), а другий – від вектора відгуку (наприклад, P_m), напрямок якого не завжди відповідає напрямку впливу (рис. 1.1, *e*).

Отже, для дослідження частотної залежності діелектричної проникності методом діелектричної спектроскопії анізотропних кристалів необхідно використовувати *тензори* – фізичні або математичні величини, що змінюються за іншими законами, ніж скалярні величини.

Як відомо, векторна алгебра відрізняється від звичайної алгебри введенням понять *градієнта* (наприклад, $E = \text{grad } \varphi$, де φ – електричний потенціал), *дивергенції* (одне з рівнянь Максвелла div $E = \rho|\varepsilon_0|$) та *ротора* (друге рівняння Максвелла rot $E = -\partial B/\partial t$). При цьому вектори – це **тензори першого рангу** (їх записують з одним нижнім індексом: E_n, D_m, P_m). Скалярні величини за цією класифікацією – тензори нульового рангу (їх записують без нижніх координатних індексів), що змінюються за законами звичайної алгебри (наприклад, $\Delta Q = C_V \Delta T$, тобто приріст кількості теплоти дорівнює добутку теплоємності на приріст температури).

Діелектрична проникність ε_{mn} і сприйнятливість χ_{mn} (так само, як і провідність σ_{mn} , магнітна проникність μ_{mn} та деякі інші параметри анізотропних кристалів) є *тензорами другого рангу*.

Індекси, що повторюються у формулі (1.6), означають підсумовування, наприклад, якщо $D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n$, тоді:

$$D_m = \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{3} \varepsilon_{mn} E_n,$$
 (*m*, *n* = 1, 2, 3).

Рівняння (1.6), таким чином, є скороченим записом трьох рівнянь:

$$D_1 = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{11} E_1 + \varepsilon_{12} E_2 + \varepsilon_{13} E_3 \right);$$

$$D_2 = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{21} E_1 + \varepsilon_{22} E_2 + \varepsilon_{23} E_3 \right);$$

$$D_3 = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{31} E_1 + \varepsilon_{32} E_2 + \varepsilon_{33} E_3 \right).$$

Параметри ε_{mn} поєднують різні компоненти векторів D_m та E_n , наприклад, ε_{13} є матеріальною сталою, що зв'язує компоненту електричної індукції D_1 , індуковану в анізотропному кристалі, та компоненту електричного поля E_3 . В ізотропному діелектрику, очевидно, $\varepsilon_{13} = 0$ і $\varepsilon_{12} = 0$, а відмінні від нуля тільки ε_{11} , ε_{22} і ε_{33} , які всі однакові, і тому їх можна записати як скалярну величину: $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$.

Компоненти тензора діелектричної проникності є_{тл} доцільно подати у вигляді матриці

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{mn} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_{11} & \boldsymbol{\varepsilon}_{12} & \boldsymbol{\varepsilon}_{13} \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{21} & \boldsymbol{\varepsilon}_{22} & \boldsymbol{\varepsilon}_{23} \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{31} & \boldsymbol{\varepsilon}_{32} & \boldsymbol{\varepsilon}_{33} \end{bmatrix}.$$
(1.7)

Для ізотропного діелектрика (скла, янтарю, пластмаси, неполяризованої кераміки і т. ін.) матриця (1.7) має *тільки головну діагональ* $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$. Щодо сегнетокераміки, то треба зазначити, що після тривалого прикладання до неї сильного електричного поля вона *поляризується* – електричним полем в ній орієнтуються домени так, що з'являється *виділений напрям* – полярна вісь. Для такої поляризованої сегнетокераміки, тобто текстури, у якій виокремлено

тільки одну вісь *z* (уздовж напряму *z* = 3), граничні властивості спостерігаються або вздовж цієї осі (ε_{33}), або перпендикулярно до неї ($\varepsilon_{33} = \varepsilon_{11}$). Тоді матриця поляризованої кераміки $\varepsilon_{пол. кер}$ має вигляд:

$$\varepsilon_{mn \text{ non. kep}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

У випадку низькосиметричних кристалів (з малою кількістю елементів симетрії) за довільної орієнтації вектора електричного впливу (не вздовж головних осей кристала) тензор діелектричної проникності може мати 6 (максимальна кількість) різних компонент.

Із матриці (1.7) формально випливає, що таких компонент має бути 9, але тензор ε_{mn} – *симетричний тензор* (так само, як і тензор *провідності* σ_{nn}), тобто $\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}$ (або $\sigma_{mn} = \sigma_{nn}$). Матриця (1.7) симетрична відносно головної діагоналі. Таким матрицям завжди можна надати *діагонального вигляду*, коли всі компоненти тензора ε_{mn} , крім діагональних компонент, стають нульовими.

З аналітичної геометрії відомо, що головні (діагональні) значення матриці можна зобразити осями еліпсоїда. У цьому разі це еліпсоїд діелектричної проникності:

$$\frac{x^2}{\varepsilon_{11}} + \frac{y^2}{\varepsilon_{22}} + \frac{z^2}{\varepsilon_{33}} = 1.$$

Таким чином, в анізотропних діелектриках діелектрична проникність не є якимось числом (або парою – трійкою чисел), але є складною фізичною величиною, яка у просторі може бути зображена певною фігурою – діелектричним еліпсоїдом (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Зображення анізотропної діелектричної проникності у вигляді еліпсоїда

В ізотропних діелектриках $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$ і діелектричний еліпсоїд перетворюється у *сферу*. Для тетрагональних, гексагональних і тригональних кристалів, а також для поляризованої сегнетокераміки (тобто текстури) $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, але вони відрізняються від ε_{33} , тому діелектричний еліпсоїд стає *еліпсоїдом обертання*. Для такого типу активних діелектриків є два *головні значення* діелектричної проникності: ε_{11} і ε_{33} , що експериментально визначаються уздовж головної осі кристала і перпендикулярно до неї. Наприклад, до анізотропних кристалічних діелектриків належить п'єзоелектрик кварц, у якого $\varepsilon_{11} = 4,5$ і $\varepsilon_{33} = 4,7$, сегнетоелектрик титанат барію з параметрами $\varepsilon_{11} = 4000$ і $\varepsilon_{33} = 200$ (за температури T = 300 K) і дигідрофосфат калію (*KDP*), у якому за температури 300 K $\varepsilon_{11} = 42$ і $\varepsilon_{33} = 22$.

Кристали низької симетрії (триклинні, моноклинні й ромбічні) характеризуються діелектричним *еліпсоїдом загального виду* і *трьома* головними значеннями ε_{mn} (наприклад, для сегнетоелектрика сегнетової солі $\varepsilon_{11} = 200$, $\varepsilon_{22} = 8,5$ і $\varepsilon_{33} = 7,5$). Діелектрична проникність кубічних (високосиметричних) кристалів ізотропна, наприклад для NaCl $\varepsilon = 5,6$.

1.2. Механізми електроіндукованої поляризації

Крім інженерного оцінювання параметрів тих чи інших діелектриків, основне наукове призначення методу діелектричної спектроскопії – це вивчення механізмів електричної поляризації.

Мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків можна звести до кількох порівняно простих моделей виникнення й змінювання в електричному полі електричного моменту. Оскільки квантовомеханічні розрахунки взаємодії електронних оболонок і ядер атомів складні навіть для окремих простих молекул, то для розгляду поляризації в тілах, що складаються з безлічі атомів, іонів і молекул, доцільно застосувати значно простіші моделі поляризації, побудовані на засадах класичної фізики.

В електричному полі, прикладеному до діелектрика, зв'язані електричні заряди зміщуються один відносно одного, унаслідок чого діелектрик стає поляризованим. Зовнішнє електричне поле індукує у частинках діелектрика елементарні електричні моменти p = qx (де q – значення електричних зарядів, що зміщуються, x – взаємне зміщення зарядів протилежного знака). В утворенні такого *індукованого полем* електричного моменту можуть брати участь:

• електрони, що зміщуються з рівноважних станів в атомах відносно позитивно заряджених ядер;

• іони, що відхиляються від рівноважного стану в кристалічній ґратці;

• диполі – полярні молекули або радикали, що змінюють під дією поля свою орієнтацію.

У п'єзоелектриках (кристалах, сегнетокераміці, п'єзокомпозитах) у створенні електричного моменту можуть брати участь також *макродиполі* – полярні або електрично заряджені ділянки або шари в *неоднорідній структурі*.

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою *різних механізмів*. Якщо ці частинки зв'язані в структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле або інші впливи (у п'єзоелектриках – механічні, а у піроелектрика – теплові) можуть призвести тільки до *дуже малих* (навіть порівняно з атомними розмірами) відхилень цих частинок від рівноважних неполяризованих станів. Проте, оскільки в процесі цієї поляризації беруть участь *усі частинки* діелектриків, то навіть ці невеликі відносні зміщення зарядів спричиняють істотний інтегральний ефект – *поляризованість*. Такий механізм поляризації називають пружним або *поляризацією зміщення*.

1.2.1. Поляризація пружного зміщення

Основні фізичні механізми пружної поляризації схематично показано на рис. 1.3, a і δ . У неполяризованому стані (E = 0) електронні оболонки атомів симетричні відносно ядер (рис. 1.3, a, лівий фрагмент), тому ефективний центр негативного заряду збігається з позитивно зарядженим ядром. Відповідно електричний момент p = qx, оскільки взаємного зміщення зарядів q+ і q- не сталося, тобто x = 0.

Якщо прикласти електричне поле (рис. 1.3, б), то в кожному атомі, молекулі та іоні *електронні орбіталі* спотворюються і зміщуються відносно ядер, унаслідок чого центр негативного заряду зміщується відносно позитивно зарядженого ядра, внаслідок чого виникає елементарна поляризованість p = qx > 0. У цьому полягає механізм *електронної пружної поляризації*.



Рис. 1.3. Мікроскопічні механізми поляризації: *а*, *б* – три механізми пружної поляризації – фрагменти діелектрика без прикладання електричного поля *E* та в разі його ввімкнення; *в*, *г* – три механізми теплової поляризації – фрагменти діелектрика без електричного поля *E* та в разі його ввімкнення

Якщо на іонний кристал не діє ззовні електричне поле (рис. 1.3, a, центр), катіони й аніони перебувають у вузлах кристалічної гратки. Ця система зарядів електрично нейтральна і не створює електричних моментів (поляризації). Але в зовнішньому електричному полі (рис. 1.3, δ) катіони й аніони зміщуються під дією кулонівських сил, утворюючи полярну гратку з елементарними електричними моментами $q^+ \dots q^-$. Так виникає в кристалах іонна пружна поляризація, яка для активних діелектриків має велике значення.

Енергетичні характеристики процесу пружної поляризації показано на рис. 1.4, *а*. Пружну енергію зв'язаної частинки (іона в кристалі, електрона в атомі, диполя у кристалічній гратці) визначають за виразом $U = \frac{cx^2}{2}$, де *c* – коефіцієнт пружного зв'язку; *x* – пружне зміщення з рівноважного положення. Без зовнішніх впливів *x*=0 і частинка локалізується на дні параболічної потенціальної ями.



Рис. 1.4. До пояснення різних механізмів поляризації: *a* – змінення енергії у разі пружного (деформаційного) механізму; *б* – змінення енергії у разі теплового (релаксаційного) механізму; *в* – частотне змінення діелектричного внеску міграційної, теплової та фундаментальної поляризації

Якщо прикласти електричне поле, то до пружної енергії заряджених частинок додасться енергія, нагромаджена ними в полі: $U = \frac{cx^2}{2} = -qxE$, внаслідок чого мінімум енергії зміститься в положення x > 0 (рис. 1.4, *a*), у якому частинки вже мають елементарний електричний момент p = qx і роблять внесок у поляризацію. Усунення поля зумовлює швидке встановлення попереднього рівноважного положення, якщо x = 0, і пружна поляризація зникає. На правому фрагменті (див. рис. 1.3, *a* і б) зображено третій ме-

На правому фрагменті (див. рис. 1.3, a і δ) зображено третій механізм пружної поляризації – **пружний поворот диполів**. Він можливий лише у разі «внутрішньої полярності» (яка існує і без зовнішнього поля в багатьох активних діелектриках). Диполі в такій «полярній» кристалічній гратці зв'язані і зорієнтовані під дією внутрішньокристалічного поля F, яке вони самі й створюють (рис. 1.4, a). Зовнішнє електричне поле змінює орієнтацію кожного з диполів і всієї полярної структури в цілому, в результаті чого змінюється й електричний момент діелектрика, тобто відбувається його індукована поляризація (рис. 1.4, δ).

Таким є механізм дипольної пружної поляризації.

Якщо вимкнути прикладене ззовні поле, то всі розглянуті механізми сприятимуть поверненню системи в рівноважний *неполяризований* стан (див. рис. 1.3, *a*). Електрони займуть електрично симетричне положення відносно ядер унаслідок кулонівських сил притягання до ядра; катіони й аніони повернуться в стабільне (рівноважне) положення у вузлах кристалічної гратки під дією сил відштовхування електронних оболонок іонів. Узгоджена дипольна поляризація зазвичай також повертається у вихідне положення, де механічні напруження для цієї системи зорієнтованих диполів мінімальні. (Але іноді – у *сегнетоелектриках* – ділянка, що називається доменом, може залишатися повернутою).

1.2.2. Теплова та міграційна поляризація

Крім пружної поляризації, електрони, іони й диполі (макродиполі) можуть брати участь також у механізмах *теплової* та *міграційної* поляризації.

У разі слабкого зв'язку деяких електронів, іонів і диполів на процеси поляризації істотно впливає тепловий (хаотичний) рух частинок у структурі діелектрика (див. рис. 1.3, *в*). На цьому рисунку виокремлено *домішкові* частинки, а не основні структурні елементи діелектрика, які *слабкозв'язані* в його кристалічній гратці, але всетаки *локалізовані* в околі структурних дефектів діелектрика. Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією

Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові стрибки*, переміщуючись на

відстань атомних розмірів. Тому їх *теплові* стрибки в 10⁴ ...10⁶ разів перевищують пружні зміщення структурних одиниць кристала за пружної поляризації.

Електронна поляризація зумовлена теплова слабко зв'язаними електронами, наприклад, електронами, що компенсують структурні дефекти. Це такі дефекти, як наприклад аніонні вакансії, коли немає негативних іонів (див. рис. 1.3, в, лівий фрагмент). Компенсація відбувається тому, що кристалічна гратка завжди електронейтральна – кількість негативних зарядів у ній дорівнює кількості позитивних. Електрон, що компенсує вакансію, локалізується на одному з катіонів (позитивних іонів), які оточують вакансію. Однак орбіталь цього електрона у цьому разі сильно деформована – вона витягується в напрямі аніонної вакансії для компенсації відсутнього заряду (див. рис. 1.3, в), що спричиняє самовільне утворення в гратці кристала локального електричного моменту $p_0 = q l_0$, де l_0 приблизно відповідає параметру гратки (~ 0,5 нм). Величина цього моменту не визначається зовнішнім електричним полем, причому такий «власний» дипольний момент p₀ у тисячі і мільйони разів перевищує моменти, індуковані зовнішнім полем пружної поляризації (p = qx, де x -індуковане пружне зміщення – має значення приблизно 10⁻⁶ нм).

Навіть без впливу зовнішнього поля час від часу під дією теплового хаотичного руху локалізований поблизу вакансії електрон *перескакує* з одного сусіднього з вакансією катіона на інший, долаючи деякий потенціальний (енергетичний) бар'єр U_0 (рис. 1.4, δ). При цьому напрямок дипольного моменту p_0 змінюється. Незважаючи на те, що таких дефектних місць у реальному діелектрику досить багато (їх концентрація становить $10^{24}...10^{26}$ м⁻³ за концентрації основних структурних одиниць кристала близько 10^{28} м⁻³), макроскопічна поляризація в кристалі або текстурі не виникає, оскільки «власні» диполі в будь-який момент орієнтовані хаотично. Прикладене ззовні електричне поле *знижує* потенціальний бар'єр у сприятливому для поляризації напрямку (рис. 1.4, δ), що й приводить до надлишкової орієнтації диполів *«електрон – катіон»* відповідно до прикладеного поля (див. рис. 1.3, c). Таким є загалом механізм *електронної теплової поляризації*.

Тепловою таку поляризацію називають тому, що стрибки між катіонами електрон здійснює під дією теплової енергії кристала. При цьому електричне поле, залишаючись енергетично слабким

впливом $\Delta U < kT$ (див. рис. 1.3, б), зумовлює тільки деякий перерозподіл орієнтаційних положень власних локальних електричних моментів p_0 .

Механізм *іонної теплової поляризації* (див. рис. 1.3, *в*, *г*, середній фрагмент) багато в чому аналогічний електронному механізму. Вважається, що в кристалічній ґратці наявні (вбудовані) домішкові іони, наприклад позитивні, які мають малий іонний радіус. Вони розміщені в *міжвузловинах гратки*, а зарядова компенсація їх відбувається внаслідок *підвищення заряду* одного із сусідніх аніонів. В околі цього аніона іон домішки робить теплові стрибки через потенціальний бар'єр (рис. 1.4, *б*). Стрибки ці утруднюються через зміну локалізації, унаслідок чого домішковому іону доводиться долати сили відштовхування електронних оболонок сусідніх іонів. Дипольний момент p_0 створюється між домішковим іоном і нерухомим аніоном (більшого радіуса), який компенсує його заряд.

Домішковий катіон, роблячи теплові стрибки в околі локалізації, змінює напрямок свого електричного моменту p_0 . Але без дії зовнішнього поля безліч таких полярних дефектів переорієнтовуються хаотично і не продукують інтегрального полярного моменту (поляризації). Однак прикладене електричне поле E (див. рис. 1.3, c) спричиняє acumempino в напрямках перескоків, унаслідок чого й виникає макроскопічна поляризація (у цьому випадку – menлoвa ionнa): p(E). Після вимикання електричного поля тепловий хаотичний рух дезорієнтує дипольні моменти і теплова **поляризація** поступово зникає.

Енергетичний бар'єр U_0 , який має здолати домішковий катіон (рис. 1.4, δ), набагато перевищує енергію теплового руху частинок у діелектрику: $U_0 >> kT$. Однак імовірність теплових перескоків електронів або іонів (так само, як і ймовірність теплової переорієнтації диполів) збільшується з підвищенням температури. Відстань теплових стрибків δ зумовлюється особливостями структури кристала та дефектів, але *не залежить від величини зовнішнього поля* E(на відміну від пружної поляризації, коли поляризаційне зміщення визначається електричним полем: $x \sim E$). У разі теплової поляризації зовнішнє електричне поле тільки змінює ймовірність перекидання частинки через бар'єр: одна з потенціальних ям порівняно з іншою стає глибшою на величину $\delta U < U_0$. Величина ця залежить від прикладеного поля: $\delta U = q \delta E$ – внесок електричної енергії на відстань теплового перескоку.

Дипольна теплова поляризація в кристалах і текстурах набли-жено характеризується моделлю, показаною на рис. 1.4, *в. г* (право-руч). Без зовнішнього поля вже існуючі («жорсткі») диполі розпо-діляються хаотично. Прикладене ззовні електричне поле приводить до *переважної орієнтації* в системі диполів, тобто до об'ємного електричного моменту (поляризованості). У реальній ситуації можелектричного моменту (поляризованості). У реальній ситуації мож-ливість теплової дипольної поляризації в активних діелектриках обмежена визначеною кількістю *сталих орієнтацій* диполів (відпо-відно до симетрії кристала або текстури). Без прикладання зовніш-нього поля диполі орієнтуються рівномірно у всіх дозволених на-прямках, а в разі прикладання – підвищується імовірність орієнта-ції диполів у сприятливому напрямі.

ції диполів у сприятливому напрямі. Теплові механізми поляризації, очевидно, повільніші порівняно з пружною поляризацією (табл. 1.1). Справді, система **пружно** зв'язаних зарядів (після вимикання електричного поля) повертаєть-ся у свій рівноважний (неполяризований) стан за дуже малий час: $10^{-12}...10^{-16}$ с. Навпаки, у випадку **теплової** поляризації відбува-ється термоелектродифузія «напіввільних» електронів або іонів через потенціальні бар'єри. Очевидно, що такий термоактивований процес перебігає порівняно повільно: за час $10^{-2}...10^{-9}$ с. Важливо зазначити, що час теплової релаксації сильно залежить від темпе-ратури, яка характеризує інтенсивність теплового руху ратури, яка характеризує інтенсивність теплового руху.

Порівняння *концентрацій* «структурних одиниць» (електронів, іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *серед*-

іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *серед-нє зміщення* через утворення електричного моменту, а також *діелек-тричні внески* цих механізмів і *характерні частоти* (обернені часу релаксації), за яких той або той механізм поляризації вже не встигає установлюватися внаслідок його інерційності, наведено в табл. 1.1. Найбільше (макроскопічне) переміщення зв'язаних зарядів від-бувається у разі *міграційної поляризації*, характерної для деяких активних діелектриків (поляризованих текстур). *Нагромадження електричних зарядів* на межах неоднорідностей (наприклад, крис-талітів, шарів, пор, вкраплень) зумовлює *об'ємнозарядну* поляри-зацію. Такий об'ємний заряд істотно підвищує електричну ємність електричного конденсатора, що містить неоднорідний діелектрик. Але міграційну поляризації, і тому діелектричну проникність, розрахо-вану за ємністю і геометричними розмірами конденсатора, назива-ють «ефективною» Есер. ють «ефективною» Ееф.

Таблиця 1.1

Поляризація	Діелект- ричний внесок	Частота дисперсії, Гц, за T = 300 К	Концент- рація частинок у 1 м ³	Змі- щення части- нок, нм
Пружна:				
електронна	216	$10^{16}10^{15}$	10^{28}	10^{-6}
іонна	11000	$10^{14}10^{12}$	10 ²⁸	10^{-4}
дипольна	10100	$10^{13}10^{12}$	10 ²⁷	10^{-3}
Теплова:				
електронна	$10^{-3}10^{3}$	10^510^{10}	10 ²⁵	1
іонна	$10^{-3}10^{3}$	10^410^7	10 ²⁵	1
дипольна	1010^{3}	$10^{6}10^{9}$	10 ²⁷	1
Міграційна:				
електронна, іонна, макро- дипольна	1010 ⁴	$10^{-3}10^{3}$	10 ²⁵	10 ⁶
Електромеха- нічна	$10^{-1}10^{4}$	$10^{5}10^{8}$	—	-
Електрокало- рична	$10^{-1}10^{2}$	$10^{-4}10^{-1}$	-	-

Порівняння параметрів різних механізмів поляризації

У п'єзоелектриках і піроелектриках (кераміці) у повільній міграційній поляризації беруть участь великі дипольні групи – *домени* різної орієнтації й різного розміру, переполяризація яких також описується $\varepsilon_{e\phi}$.

Методом діелектричної спектроскопії можна відокремити один механізм поляризації від іншого. Частотну залежність діелектричних внесків від міграційної $\varepsilon_{e\phi} = \varepsilon_{mirp}$ і теплової релаксаційної поляризацій показано на рис. 1.4, в. За високої концентрації дефектів ці діелектричні внески можуть набагато перевищувати діелектричну проникність бездомішкового («ідеального») кристала $\varepsilon_{кp}$. Однак на підвищених частотах (уже в діапазоні звукових частот) об'ємний заряд не встигає нагромаджуватись і розсмоктуватися, унаслідок чого міграційна поляризація майже зникає, тобто $\varepsilon_{\text{мігр}}$ зазнає *дисперсії*. У частотному інтервалі дисперсії діелектричної проникності неодмінно спостерігається максимум діелектричних втрат (tg δ).

Мікроскопічні дефекти структури, що спричиняють теплову поляризацію $\varepsilon_{\text{тепл}}$, роблять діелектричний внесок зазвичай в частоти $10^5...10^9$ Гц залежно від температури і типу дефектів. Дисперсія (частотна залежність) $\varepsilon_{\text{теп}}$ також супроводжується максимумом діелектричних втрат.

У цьому разі для дослідження характеристик знову використовується діелектрична спектроскопія (див. рис. В.1).

Різна інерційність механізмів індукованої поляризації дозволяє експериментально розділити їхні діелектричні внески під час дослідження властивостей діелектриків у широкому діапазоні частот. Такий метод придатний не тільки для виявлення внесків у діелектричну проникність $\varepsilon_{e\phi}$ об'ємних зарядів або доменних переорієнтацій у п'єзоелектричних текстурах і композитах, але й для дослідження кристалів досконалої структури, де домішки, дефекти й об'ємні заряди майже не впливають на величину є. Дисперсію є визначають фундаментальні механізми поляризації.

У гомеополярних (атомних) кристалах зі структурою алмазу (С, Ge, Si), а також у центросиметричних молекулярних кристалах, які не мають структурних диполів, діелектрична проникність визначається тільки електронною пружною поляризацією. Цей механізм поляризації майже безінерційний, тому у всьому частотному інтервалі, що використовується в електронній техніці, діелектрична проникність таких кристалів не залежить від частоти. Дисперсія електронного внеску в діелектричну проникність є відбувається тільки в діапазоні ультрафіолетових хвиль, що перевищує частоту оптичних коливань. Характер цієї дисперсії – резонансний: з підвищенням частоти величина є спочатку збільшується, а потім різко спадає. Оскільки електронна поляризація визначає оптичні властивості діелектриків, то її позначають через ε_{ont} .

У *молекулярних кристалах*, структура яких має дипольні мотиви, крім електронної поляризації, на нижчій частоті додається внесок від *теплової поляризації* зорієнтованих диполів. У цьому випадку розглядаються диполі не домішкові, а основні, структурні. Однак, як і у випадку, показаному на рис. 1.4, *в*, у діапазоні дисперсії є внесок орієнтаційної поляризації диполів є_{дип} *плавно знижується*. Такий характер дисперсії є називають *релаксаційним*.

В *іонних кристалах* (не п'єзоелектриках) до електронної пружної (оптичної) поляризації додається іонна пружна поляризація. Такий механізм поляризації також високочастотний, і його дисперсія спостерігається на *інфрачервоних* частотах близько 10^{13} Гц. Тому внесок від іонної поляризації позначають через є_{Іч}. Дисперсія цього діелектричного внеску на відміну від релаксаційної дисперсії є_{дип} є резонансною: у міру наближення до власної частоти іонних коливань є(v) спочатку підвищується, потім досягає максимуму і різко спадає, іноді до від'ємних значень є(v).

У полярних кристалах (зокрема, п'єзоелектричних), крім діелектричних внесків ε_{ont} і ε_{I4} , діють ще два механізми поляризації: електромеханічний ε_{em} і електрокалоричний ε_{ek} . Електромеханічний внесок у діелектричну проникність характеризується резонансною дисперсією ε_{em} , а електрокалоричний – релаксаційною. Зазначені механізми поляризації властиві тільки п'єзо- і піроелектрикам, причому в електричній поляризації бере участь весь кристал (або текстура) як ціле, тому частота дисперсії ε_{em} залежить від геометричних розмірів і форми кристала, а також від його контактів з навколишнім середовищем.

Теоретичні частотні залежності $\varepsilon(v)$ зображено на рис. В.1. На рис. 1.5 для ілюстрації наводяться експериментальні дані за частотним дослідженням важливих п'єзоелектричних кристалів – титанату барію ВаТіО₃ та дигідрофосфату калію KDP.

В однодоменному кристалі титанату барію п'єзоелектрична резонансна дисперсія відбувається на частоті близько 1 МГц, в інфрачервоному діапазоні (близько 10^{12} Гц) відбувається дисперсія іонного внеску. У кристалі дигідрофосфату калію також відбувається п'єзодисперсія, а дипольна поляризація релаксаційним чином виключається в діапазоні НВЧ (10^{11} Гц).

У монокристалах титанату барію за температури 300 К електромеханічний внесок ε_{e_M} приблизно дорівнює внеску всіх інших (більш високочастотних) механізмів поляризації: на низьких частотах $\varepsilon^X \sim 4000$, а після резонансного «вилучення» п'єзоелектричного внеску $\varepsilon^x = 2000$. У кристалах КDP за температури 125 К п'єзоелектричний внесок у ε^X майже в 100 разів перевищує внески інших механізмів – дипольного й оптичного.

36


Рис. 1.5. Приклади застосування діелектричної спектроскопії для аналізу різних діелектричних внесків різних механізмів поляризації у кристалах

1.3. Динамічні властивості пружної і теплової поляризації

Більшість мікрохвильових діелектриків – це іонні кристали. Основними механізмами поляризації таких кристалів є електрично індуковані пружні зміщення зв'язаних заряджених частинок. Однак на радіочастотах і навіть мікрохвилях на властивості НВЧ матеріалів можуть суттєво впливати і механізми теплової (релаксаційної) поляризації.

1.3.1. Пружна поляризація і рівняння Лоренца

Динамічна поведінка пружних зміщень електронів, іонів або диполів описується *моделлю гармонічного* осцилятора (рис. 1.6, *a*). У цій моделі частинка масою *m* і зарядом *q* пружно зв'язана з нерухомою основою. У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань +x або –x, зумовленого пружністю «пружини», виникає повертальна *сила*, пропорційна з*міщенню* й напрямлена в протилежний бік: f = -cx. Параметр c – це коефіцієнт пружності зв'язку, наприклад, зв'язку електрона в атомі, катіона з аніоном або диполя в гратці. За пружного зміщення сила f зрівноважує силу інерції $m(d^2x/dt^2)$:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -cx. (1.8)$$

Енергія відповідного осцилятора дорівнює: $U = \int cx dx = cx^2/2$. Цей вираз описує параболічну потенціальну яму (рис. 1.6, *a*).



Рис. 1.6. Модель осцилятора і дисперсія електромагнітної хвилі: *a* – найпростіший осцилятор; *б* – резонансна дисперсія є системи осциляторів; *в* – дисперсія електромагнітних хвиль у вакуумі й діелектрику

Розв'язком рівняння (1.8) є пружні коливання осцилятора: $x = x_0 \cos \omega_0 t$ (або $x = x_0 \sin \omega_0 t$). Загальний розв'язок доцільно по-

дати у вигляді $x = x_0 e^{i\omega_0 t}$, де x_0 – амплітуда і $\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$ – власна час-

тота коливань осцилятора.

Діелектричну проникність можна знайти, якщо розрахувати вимушені коливання осцилятора під дією періодичного електричного поля $E = E_0 e^{i\omega t}$, розв'язавши рівняння

$$m\frac{d^{2}x}{dt^{2}} + cx = q_{0}e^{i\omega t}, \qquad (1.9)$$

у правій частині якого – сила, що діє на заряди в середовищі з густиною *N* осциляторів.

У такому середовищі поле F відрізняється від прикладеного поля E: $F = E + P/(3\varepsilon_0)$, де P – поляризованість.

Не розглядаючи перехідних процесів, можна знайти частинний розв'язок рівняння (1.9) для вимушених коливань N осциляторів в одиничному об'ємі, які характеризують, наприклад, електронну поляризацію діелектрика, тобто рівняння $P(t) = P_0 e^{i\omega\tau}$:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{cx}{m} = \frac{q}{m} \left(E_0 + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right) e^{i\omega t},$$

де P = Nqx;

де

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + \left(\frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0 m}\right) P = \frac{Nq^2}{m} E_0 e^{i\omega t}; \quad P(t) = \frac{Nq^2}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2},$$
$$\omega_0^2 = \frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0 m}.$$

Оскільки $\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$, можна знайти залежну від частоти діелект-

ричну проникність, яка характеризує пружну поляризацію:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}; \quad \Delta\varepsilon = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_0^2}. \quad (1.10)$$

Формула (1.10) пояснює частотний хід діелектричної проникності за *резонансної дисперсії*. За низьких частот осцилятори роблять діелектричний внесок $\Delta \varepsilon$ (рис. 1.6, δ), який у міру наближення до резонансної частоти ω_0 різко зростає. Вище від цієї частоти діелектричний внесок від резонансної дисперсії стає від'ємним, а якщо $\omega >> \omega_0$, досягає нуля. Експериментальні залежності $\varepsilon(\omega)$ у діапазоні резонансної дисперсії більш згладжені, ніж розраховані за формулою (1.10), у якій не враховано затухання осцилятора, яке завжди виявляється в експерименті. Припустімо, що осцилятор (1.9) описує *електронну пружну поляризацію*, яка зумовлює діелектричну проникність за оптичної частоти та більш низьких частот. Із формули (1.10) випливає, що $\varepsilon_{\text{опт}} = 1 + \varepsilon_{\text{ел}}$. Відповідно до $\varepsilon_{\text{опт}}$ швидкість світла у вакуумі.

Порівняємо наведені на рис. 1.6, є залежності частот фотонів від модуля хвильового вектора $|k| = 2\pi/\lambda$ у вакуумі та кристалі. У вакуумі дисперсії світла немає: $\omega = ck$. У діелектрику на частотах $\omega < \omega_0$ справедливе співвідношення $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_{onr}}$, а в околі $\omega \sim \omega_0$ відбувається дисперсія: спочатку швидкість світла сповільнюється, оскільки ε_{onr} збільшується з підвищенням частоти, а потім (уже в області ультрафіолетових хвиль) оптична поляризація запізнюється. На вищих частотах (рентгенівських хвиль і гамма-променів) електромагнітні хвилі вже поширюються в кристалі, як у вакуумі, зі швидкістю світла, оскільки ніякі механізми поляризації на настільки високих частотах уже не встигають установлюватися.

Якщо припустити, що осцилятор (1.9) характеризує **пружну іонну поляризацію** (більш низькочастотну), то в рівнянні (1.10) $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{I4}$, оскільки іонна поляризація зазнає дисперсії у високочастотному *інфрачервоному діапазоні* частот, причому, як показано на рис. 1.5, *в*, величина $\varepsilon(\omega)$ містить внесок ще від більш високочастотної електронної поляризації (*оптичний внесок*):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{orrr} + \frac{Nq^2/(\varepsilon_0 m\omega_{ro}^2)}{1 - (\omega/\omega_{ro})^2}.$$
 (1.11)

Тут частота осцилятора ω_{TO} відповідає одній із власних частот іонної кристалічної ґратки.

Іонний (інфрачервоний) механізм пружної поляризації і визначає передусім діелектричну проникність п'єзоелектриків – іонних кристалів. Тому цей механізм варто розглянути детальніше, з'ясувавши фізичний зміст резонансної частоти осцилятора ω_{TO} . Так само, як і за електронної поляризації, нижче від цієї частоти ($\omega < \omega_{TO}$) статична діелектрична проникність

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{0\Pi T} + \varepsilon_{\Gamma T}$$

Вище від частоти ω_{TO} іонна поляризація запізнюється (відбувається дисперсія діелектричної проникності в діапазоні $10^{12}...10^{14}$ Гц), тому залишається тільки оптична (електронна) поляризація. Пружна поляризація в іонних кристалах, що зумовлює резонансну залежність діелектричної проникності від частоти, описується динамічною моделлю кристалічної гратки. Модель одновимірного *іонного кристала* – ланцюжок з переміжних катіонів і аніонів – показано на рис. 1.7, *a*, на якому виокремлено елементарну комірку з параметром гратки *a*.



Рис. 1.7. Пружні хвилі в одновимірному іонному кристалі: *а* – ланцюжок пружно зв'язаних іонів; б – зображення поздовжньої оптичної хвилі в ланцюжку; *в* – зображення поперечної оптичної хвилі в ланцюжку; *г* – закон дисперсії («гілки») оптичних і акустичних хвиль; *д* – частотна дисперсія діелектричної проникності У цій моделі можливі акустичні коливання LA і TA. В акустичних коливаннях елементарна комірка *катіон – аніон* бере участь як ціле, тобто сусідні катіон й аніон зміщуються майже «у фазі», узгоджено, що не приводить до зміни електричних полів. Закон дисперсії акустичних фононів в іонному кристалі подібний до закону дисперсії LA- і TA-мод у гомеополярному кристалі.

Як показано на рис. 1.7, крім акустичних, у двойонному кристалі є й такі коливання, за яких фаза зміщення сусідніх іонів розрізняється майже на $\pi/2$, тобто вони зміщуються назустріч один одному (рис. 1.7, б і в). Взаємні зміщення катіона й аніона можуть бути як поздовжніми, так і поперечними. За таких пружних коливань, названих **оптичними**, пружна сила визначається зміщенням найближчих сусідніх іонів і мало залежить від довжини хвилі. Тому частота іонних коливань за різних довжин хвиль лежить в оптичному інфрачервоному діапазоні.

Відповідні *гілки оптичних* фононних мод *LO* і *TO* показано в зоні Бріллюена від k = 0 до $k = \pi/2$ (рис. 1.7, *г*). Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, ніж у випадку акустичних фононів. Коли $k \to 0$ (тобто довжина хвилі $\lambda \to \infty$), частоти гілок *LO* і *TO* не знижуються, як у разі акустичних фононів, а прагнуть до кінцевих значень ω_{LO} і ω_{TO} . Як випливає із залежностей $\varepsilon(\omega)$, наведених на рис. 1.7,1. ∂ , діелектрична проникність у діапазоні IU дисперсії спочатку зростає, а потім різко спадає до від'ємних значень, що випливає і з моделі осцилятора:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{onr}} + \frac{\varepsilon_{\text{I}\text{I}}}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2}. \qquad (1.12)$$

Резонансною частотою інфрачервоного осцилятора є частота поперечних оптичних фононів ω_{ro} ; поздовжній частоті відповідає рівність $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$. Можна показати, що *діелектричний внесок* іонної пружної інфрачервоної поляризації визначається різницею величин ω_{TO} і ω_{LO} . Підставивши в праву частину рівняння (1.12) $\omega = \omega_{LO}$, а в ліву – $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$, отримаємо співвідношення

$$\frac{\varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{I}4}}{\varepsilon_{\text{опт}}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}.$$
(1.13)

Видно, що чим більша розбіжність ω_{LO} і ω_{TO}, *тим вищий діелектричний внесок* іонної пружної інфрачервоної поляризації. Велика діелектрична проникність багатьох кристалів і текстур (активних діелектриків) пояснюється саме різницею частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань ω_{LO} і ω_{TO} у цих іонних речовинах.

Співвідношення (1.13) дозволяє по-іншому записати дисперсійне рівняння, що характеризує частотну залежність є за інфрачервоної поляризації. Вилучивши параметр є_{іч}, отримаємо

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{orr}} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}.$$

Електромагнітні хвилі з частотою $\omega < \omega_{TO}$ поширюються в кристалі зі швидкістю у $\sqrt{\varepsilon_{ont} + \varepsilon_{IY}}$ меншою, ніж у вакуумі, де швидкість фотонів дорівнює швидкості світла: $c = k/\omega$. Порівняння залежностей $\omega(k)$ для іонного кристала і для вакууму показано на рис. 1.6, *в*. У кристалі низькочастотні електромагнітні хвилі *уповільнені*, причому поблизу частоти $\omega = \omega_{TO}$ їх уповільнення підсилюється, оскільки величина є на початку дисперсійної залежності $\varepsilon(\omega)$ збільшується зі зростанням частоти.

Між частотами ω_{LO} і ω_{TO} діелектричний іонний кристал *відбиває* електромагнітні хвилі (подібно до металу) і в цьому діапазоні частот кристал непрозорий. Прозорість іонного кристала відновлюється на частотах $\omega > \omega_{LO}$, але швидкість світла в кристалі більша, оскільки в такому високочастотному діапазоні вона зумовлена вже тільки оптичним внеском у діелектричну проникність.

Кристали і полікристали – найважливіші матеріали електронної техніки: саме їх використовують у багатьох сучасних акустичних, електронних і оптичних приладах. На відміну від типових напівпровідників, у яких переважає ковалентний зв'язок атомів, кристалічні діелектрики, зокрема п'єзо-, піро- і сегнетоелектрики, характеризуються головним чином *іонним зв'язком* (хоча здебільшого щодо них не можна нехтувати й іншими видами зв'язків).

Узагальнюючи, можна констатувати, що динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням Лоренца:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_{0})^{2} + i\Gamma(\omega/\omega_{0})}.$$
 (1.14)

Тут $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ – власна частота осцилятора, де c – пружна стала; m – маса заряду q, що коливається; $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0 c$ –

діелектричний внесок *n* осциляторів; $\Gamma = \lambda/\omega_0 - відносне затухання, де <math>\lambda$ – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Загальні механізми індукованої поляризації (табл. 1.1) можуть бути конкретизовані за динамічними моделями (рис. 1.8). При цьому пружне зміщення структурних одиниць кристала зумовлює оптичну, інфрачервону й електромеханічну поляризацію. Їх поєднує пружна повертальна сила як відгук на зовнішній (поляризувальний) вплив і приводить відповідно до моделі дисперсійного осцилятора та резонансної дисперсії діелектричного внеску.



Рис. 1.8. Класифікація різних унесків у діелектричну проникність іонних кристалів

Найбільш високочастотна при цьому дисперсія оптичного внеску $\Delta \varepsilon_{ont}$, а найбільш низькочастотна – дисперсія електромеханічного (п'єзоелектричного) внеску $\Delta \varepsilon_{em}$. Частота і затухання п'єзоелектричного внеску кристала залежать не тільки від його електричних і пружних властивостей, але й від його геометричних розмірів, форми і контактів з навколишнім середовищем.

1.3.2. Динаміка теплової поляризації та рівняння Дебая

Теплові стрибки структурних полярних одиниць кристала (релаксаційна поляризація, див. рис. 1.4) подано за цією класифікацією моделями:

- невзаємодійних полярних дефектів;
- слабковзаємодійних дефектів структури;

• сильновзаємодійних диполів, які зумовлюють, зокрема, фазовий перехід типу *порядок – безпорядок*.

В усіх зазначених випадках дисперсія $\varepsilon(\omega)$ має *релаксаційний характер поступового зменшення* ε *зі збільшенням частоти* відповідно до релаксаційної моделі Дебая.

Для аналізу діелектричного внеску різних механізмів поляризації доцільно розрізняти «швидкі» і порівняно «повільні» поляризаційні процеси, а також електропровідність. Припустимо, що до діелектрика в деякий момент часу t_0 прикладено електричне поле E_0 , яке потім залишається незмінним. Залежність густини струму *j*, що протікає через такий діелектрик, від часу показано на рис. 1.9. У загальному випадку на осцилограмі можна виділити три характерні ділянки.



Рис. 1.9. Залежність густини струму через діелектрик від часу

У момент прикладення напруги E відбувається різкий і невловимо швидкий стрибок електричного струму, зумовлений встановленням «швидких» видів поляризації і зарядженням «геометричної ємності». Цей пік струму, що займає дуже малий проміжок часу, відповідає ділянці I на кривій j(t). Потім у діелектриках з тепловою поляризацією спостерігається плавне спадання струму з часом (ділянка 2). При цьому відбувається встановлення «повільніших» видів поляризації. Можна припускати, що «швидкі» процеси поляризації є різними видами пружної поляризації, а «повільні» описуються різними механізмами теплової (релаксаційної) поляризації. Через певний час струм, що протікає через діелектрик, знижується до незмінної величини, що називається струмом насичення. Відповідна ділянка (3) характеризує електропровідність, що у діелектриках зазвичай дуже мала, але завжди має скінченну величину. Залежність j(t), яка описує спадання густини струму в разі миттєвого прикладення до діелектрика постійної напруги, може використовуватися для розрахунку частотної залежності діелектричного внеску і втрат за змінної напруги.

Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється згодом порівняно повільно. Час релаксації т залежить від температури й у нормальних умовах (за температури 300 К) зазвичай становить $10^{-3}...10^{-10}$ с. У техніці діелектрики використовують переважно у діапазоні частот 50... 10^{10} Гц і саме такий діапазон має власна частота молекулярних релаксаційних процесів.

Отже, небажані для технічного застосування діелектриків частотні й температурні нестабільності є, а також діелектричні втрати переважно спричиняються саме тепловою поляризацією. Об'ємнозарядна поляризація, як ще повільніший механізм, призводить до нестабільності є і втрат на інфранизьких частотах, а пружна поляризація в зазначеному вище частотному діапазоні встановлюється майже миттєво і на залежність $\varepsilon'(\omega, T)$ та величину $\varepsilon''(\omega, T)$ майже не впливає. «Повільні» процеси поляризації показано ділянкою 2 на рис. 1.9. Тому розглянемо саме цю ділянку 2 загальної залежності j(t), нехтуючи провідністю 3 і не враховуючи «швидкі» поляризаційні процеси 1. Якщо до діелектрика в момент часу t_0 прикласти постійне електричне поле E_0 , то зміна поляризації згодом буде описуватися виразом

$$P(t) = n_0 \alpha_{\mathrm{T}} E_0 \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right],$$

де $\alpha_{\rm T}$ – поляризовність електронної, іонної або дипольної *теплової* **поляризації**; n_0 – концентрація частинок, що беруть участь у цій поляризації.

Оскільки поляризованість *P* дорівнює густині поверхневого заряду, а струм є зміною цього заряду в часі, то

$$j_{2} = \frac{d\rho_{\pi}}{dt} = \frac{dP}{dt} = \frac{n_{0}\alpha_{T}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E_{0}.$$
 (1.15)

Індекс 2 у формулі (1.15) вказує на те, що розглядається тільки ділянка 2 на кривій j(t), а інші процеси не враховуються. З виразу (1.15) можна визначити аналітичний закон змінювання густини струму згодом у результаті встановлення «повільних» процесів поляризації:

$$j(t) = \frac{n_0 \alpha_{\rm T}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E ,$$

де n_0 – концентрація частинок, що беруть участь у поляризації (диполів, іонів, електронів) і $\alpha_{\rm T}$ – їх поляризовність.

Із рівнянь (1.12)–(1.14) з урахуванням швидких процесів поляризації, що дають діелектричний внесок $\varepsilon(\infty)$, можна отримати загальну формулу, відому в літературі як *дисперсійна формула Дебая*:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \qquad (1.16)$$

у якій $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \in$ діелектричним внеском від теплової (релаксаційної) поляризації.

Розділяючи дійсну та уявну частини діелектричної проникності, отримаємо:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}; \qquad (1.17)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\left[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\right]\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$
 (1.18)

Рівняння (1.17), (1.18) описують частотну залежність обох параметрів. На низькій частоті $\varepsilon' = \varepsilon(0)$, а на високій $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$, причому на частоті $\omega = 1/\tau$ діелектричний внесок теплової поляризації $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ знижується вдвічі (рис. 1.10, *a*).



Рис. 1.10. Дисперсія діелектричної проникності в діелектриках з тепловими механізмами поляризації

З формули для $\varepsilon''(\omega)$ випливає, що $\varepsilon'' \to 0$ як на досить низьких частотах (за яких теплова поляризація цілком устигає встановитися), так і на високих частотах (коли цей механізм поляризації цілком запізнюється). При цьому $\varepsilon''(\omega)$ має *максимум* на частоті $\omega = 1/\tau$, тобто саме тоді, коли діелектричний внесок зменшується з підвищенням частоти в два рази (рис. 1.10).

1.3.3. Взаємодія електромагнітних хвиль з різними кристалами

Аналіз динамічних властивостей різних механізмів поляризації дає змогу узагальнити картину взаємодії електромагнітних хвиль, що падають на різні кристали (діелектрики, напівпровідники, метали). Частково ці хвили відбиваються, частково поширюються у кристалі і частково поглинаються.

Розглянуті вище релаксаційні процеси надто повільні, щоб впливати суттєво на високочастотні хвилі. Тому тільки електронна провідність σ_{en} та швидкі пружні механізми поляризації, що зумовлюють ε_{ont} та ε_{I4} , впливають на проходження чи відбиття електромагнітних хвиль.

Оптична поляризація (що приводить до $\varepsilon_{\text{опт}}$) спричиняється пружним зміщенням електронів (найчастіше валентних електронів) відносно ядер. Однак довжина електромагнітної хвилі за оптичних частот ($v \approx 10^{15}$ Гц, $\lambda \approx 0.3$ мкм) у $10^4...10^5$ разів перевищує розміри елементарної кристалічної комірки. Тому оптичні електромагнітні хвилі збуджують не окремі атоми, а індукують у діелектрику вторинні хвилі електронного зміщення – оптони, які охоплюють сотні й тисячі упорядковано розміщених атомів. Це випливає із закону збереження квазіїмпульсу $p = \hbar k$, де k – хвильовий вектор, модуль якого визначається довжиною хвилі: $k = 2\pi/\lambda$.

У результаті взаємодії з оптонами електромагнітні хвилі в кристалах сповільнюються в $n = \sqrt{\Delta \varepsilon_{onr}}$ разів, а також відбиваються від діелектрика: $R_{en} = (n-1)^2 (n+1)^2$, де n – коефіцієнт оптичного заломлення; R – модуль коефіцієнта відбиття.

Інфрачервона поляризація (що приводить до є_{ІЧ}) зумовлена коливаннями кристалічної гратки кристалів – *фононами*. У результаті взаємодії з фононами електромагнітні хвилі частково переходять у кристал, де сповільнюються в $\sqrt{\varepsilon_{IY}}$ разів, а також відбиваються від кристала з відповідним коефіцієнтом R_{IY} .

Порівняння дисперсії електромагнітних хвиль у різних середовищах показано на рис. 1.11. У вакуумі дисперсії немає, тому справедливе рівняння

$$\omega = ck$$
,

де с – швидкість світла.

У діелектриках з винятково оптичною поляризацією за всіх частот, включаючи оптичний діапазон, швидкість електромагнітних хвиль v зменшується у $\sqrt{\varepsilon_{onr}}$ разів (v = c/n). Закон цієї дисперсії – до хвиль ультрафіолетового діапазону включно – має вигляд:

$$\omega = ck/n$$
 .

Із подальшим підвищенням частоти відбуваються, по-перше, індуковані світлом електронні переходи і виникає широка частотна смуга поглинання (рис. 1.11, δ), а по-друге, в ультрафіолетовій частині спектра електронна поляризація вже не встигає змінюватися зі швидкістю електромагнітного поля, тому для досить «жорсткого» випромінювання коефіцієнт заломлення $n \approx 1$ (внесок від електронного механізму поляризації зникає). Як і у вакуумі, закон дисперсії набуває вигляду: $\omega = ck$.

У металах зона поглинання і майже повного відбиття електромагнітних хвиль простягається від найнижчих частот до ультрафіолетового діапазону (рис. 1.11, д) завдяки досить високій концентрації вільних електронів. Однак вище від частоти плазмових коливань, зазвичай в ультрафіолетовому діапазоні, коефіцієнт оптичного заломлення металів зумовлено зміщенням глибинних електронних оболонок атомів (подібно до «оптичної» поляризації), отже, лише для досить «жорстких» хвиль (інфрачервоного діапазону) у металах, як і в діелектриках, $\omega = ck$. Цікавий випадок ковалентних напівпровідників (рис. 1.11, г), де в інфрачервоній частині спектра (а за низьких температур – у діапазоні надвисоких і навіть високих частот) кристали поводяться, як діелектрики. Насправді низькочастотні поглинання спричиняються термічно збудженими вільними носіями заряду, роль яких щодо поглинання зі зростанням частоти знижується. З цієї причини напівпровідники типу германію і кремнію в інфрачервоному діапазоні, а за низьких температур – і в діапазоні НВЧ є прозорими кристалами з досить високим коефіцієнтом оптичного заломлення ($nGe \approx 4$, $nSi \approx 3,5$).



Рис. 1.11. Порівняння дисперсії електромагнітних хвиль на частотах – від низьких до рентгенівських променів у різних кристалах і вакуумі (ділянки поглинання-відбиття електромагнітних хвиль заштриховано):
 а – вакуум; б – діелектрик з електронною (оптичною) поляризацією;
 ε – діелектрик з інфрачервоною оптичною поляризацією;
 г – ковалентний кристал напівпровідника, прозорий в інфрачервоному діапазоні;
 д – метал, прозорий у тонких шарах на ультрафіолетових частотах і в діапазоні рентгенівських променів

Це явище широко використовують у мікроелектроніці НВЧ: кремній і арсенід галію використовують як діелектричні основи схем. В інфрачервоній оптиці, наприклад, кристали германію використовують для виготовлення прозорих інфрачервоних лінз. У «видимому» оптичному діапазоні прозорість напівпровідників зникає через фундаментальне оптичне поглинання (електронних переходів типу зона–зона), а в діапазоні ультрафіолетових хвиль ці кристали поводяться як метали. Для іонних кристалів характерна інфрачервона поляризація. Вона проявляється і в інфрачервоному діапазоні електромагнітного поля внаслідок взаємного зміщення катіонної й аніонної підграток кристала (рис. 1.11, б).

Таке зміщення зумовлює більш низькочастотний, ніж оптичний, додатковий поляризаційний внесок у коефіцієнт заломлення електромагнітної хвилі: закон дисперсії на всіх частотах, менших від інфрачервоного діапазону, має вигляд

$$\omega = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon_{\rm IY} + \varepsilon_{\rm onr}}},$$

причому величина $\varepsilon_{I^{4}}$ ряду іонних кристалів істотно перевищує величину ε_{onn} , що свідчить про значну роль іонних зміщень для діелектриків. Крім того, цей вид поляризації спричиняє сильне поглинання іонних діелектриків за частот інфрачервоного діапазону.

Поляризація і поглинання електромагнітної енергії в іонних кристалах добре описуються теорією фононів – пружних коливань кристалічної гратки.

Якщо елементарна комірка кристала бере участь у пружних коливаннях як єдине ціле (зміщується центр мас), фонони називають акустичними. У кристалах з елементарною коміркою, яка має більше одного атома, спостерігаються як акустичні, так і оптичні фонони (ω_{LO} і ω_{TO}). Це – пружні хвилі зміщень, за яких центр елементарної комірки нерухомий, а в коливаннях реалізуються внутрішні степені вільності комірки. Закон дисперсії оптичних коливань істотно відрізняється від коливань акустичних. Зокрема, коли довжина хвилі $\lambda \rightarrow \infty$, частота цих коливань максимальна. Частота поздовжніх коливань (фононів) завжди вища від поперечних: для оптичних фононів $\omega_{LO} > \omega_{TO}$, для акустичних фононів $\omega_{LA} > \omega_{TA}$.

Отже, електроіндукована поляризація діелектриків та їх взаємодія з електромагнітним полем добре описуються динамічними моделями осцилятора (Лоренца) і релаксатора (модель Дебая), що дозволяє оцінювати можливості застосування цих діелектриків в електроніці.

1.4. Механізми діелектричних втрат

Діелектрики зазвичай досліджують і використовують у змінних електричних, механічних і теплових полях. Тому важливо знати, як виявляють себе різні механізми поглинання електромагнітної енергії в динамічному режимі. Динамічні властивості *пружної теплової поляризації* докладно розглянуто у підрозділі 1.3 як частотні залежності діелектричної проникності (див. рис. В.1, 1.6, *в* і 1.7). Але на них не була показана важлива характеристика – частотна залежність діелектричного поглинання енергії (втрат).

Механізми діелектричних втрат різні, оскільки в одному випадку дисперсія діелектричної проникності $\varepsilon(\omega)$ *резонансна* й має максимум та мінімум у залежності $\varepsilon'(\omega)$, а в другому випадку ця дисперсія – *релаксаційна*, що характеризується поступовим зниженням $\varepsilon'(\omega)$ у діапазоні дисперсії. В обох випадках у діапазоні дисперсії спостерігається максимум втрат $\varepsilon''(\omega)$. Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії в теплову, – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Величина цих втрат, а також залежність їх від частоти і температури свідчать про ті або інші особливості механізму поляризації.

Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються у разі введення в діелектрик різних домішок. У твердих діелектриках залежно від концентрації домішок або структурних дефектів величина діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, у той час, як зміна величини є може бути порівняно невеликою. Отже, діелектричні втрати є чутливим індикатором зміни структури діелектрика. Вивчення діелектричних утрат і їх залежності від дефектів структури діелектричного поля й ін.) становить значний інтерес для сучасної техніки і фізики діелектриків.

1.4.1. Тангенс кута діелектричних утрат

Величина діелектричних утрат здебільшого характеризується *тангенсом кута втрат* tg δ . Але особливо зручним параметром для опису залежності діелектричних утрат від частоти є *комплексна діелектрична проникність* $\varepsilon^*(\omega)$:

 $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, tg $\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$,

де $\varepsilon' = \varepsilon$, а $\varepsilon'' - коефіцієнт утрат.$

В електротехніці для визначення втрат електричної енергії зазвичай користуються векторною круговою діаграмою, за якою втрати визначають за допомогою кута φ – кута між векторами напруги і струму (рис. 1.12).

Але для вираження втрат діелектриків ця характеристика незручна, оскільки кут φ дуже мало відрізняється від $\pi/2$. Тому діелектричні втрати характеризують кутом δ , що доповнює кут φ до $\pi/2$. Тангенс кута втрат чисельно дорівнює відношенню струму провідності j_a до струму зміщення j_r .



Рис. 1.12. Діаграма, що характеризує тангенс кута втрат

Так само, як і величина є, tg δ – *макроскопічна* характеристика діелектрика. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури, частоти електричного поля й інших параметрів така ж важлива характеристика діелектриків, як і відповідні залежності діелектричної проникності. Зазначимо, що введення tg δ як характеристики втрат має фізичний зміст лише в разі змінного синусоїдного електричного поля.

В електронних схемах діелектрик часто використовують як електричний конденсатор, який зручно подавати у вигляді ідеальних конденсаторів і резисторів, що імітують діелектричні втрати. Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на

Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на рис. 1.13. Властивості такого діелектрика, tg б якого *зменшується* з підвищенням частоти, описуються паралельною схемою заміщення. Цей випадок характеризує втрати, зумовлені електропровідністю.

Навпаки, *зростанню* tg δ пропорційно частоті відповідає послідовна схема заміщення діелектрика з втратами, яка описує поляризаційні втрати. Відповідні залежності показано на рис. 1.13, *a*, на якому використано напівлогарифмічний масштаб, звичайний для зображення частотних характеристик. Таким чином, ту чи іншу схему заміщення для опису властивостей діелектрика вибирають за його частотними характеристиками. Частотна залежність tg δ багатьох діелектриків складніша від зображеної на рис. 1.13, *a*.

Ускладнюючи схему заміщення – комбінуючи різні з'єднання конденсатора та резистора (рис. 1.13, δ), – можна отримати майже повний збіг характеристики схеми заміщення і реально спостережуваної залежності tg $\delta(\omega)$.



Рис. 1.13. Частотна залежність тангенса кута втрат для різних схем заміщення діелектрика з втратами ідеальними параметрами – конденсаторами без утрат і резисторами

1.4.2. Класифікація мікроскопічних механізмів утрат

Природа поглинання електромагнітної енергії в діелектрику може бути різною (рис. 1.14). Найпростіший механізм утрат – *розсіювання носіїв заряду*, що беруть участь в електропровідності. За рахунок електричного поля заряджена частинка або диполь набуває енергії і втрачає частину цієї енергії, взаємодіючи з іншими частинками. Цей механізм певною мірою властивий всім діелектрикам: газам, рідинам та кристалам.

Розсіювання носіїв заряду під час співударянь з атомами і молекулами (в неупорядкованих середовищах) і їх розсіювання на коливаннях гратки та дефектах (у кристалах) – найважливіший механізм перетворення електричної енергії в теплову енергію у провідниках і напівпровідниках. Специфічний механізм утрат у діелектриках – *поляризаційні втрати*, оскільки поляризація діелектрика у змінному електричному полі завжди супроводжується дисипацією електричної енергії, бо кожен нестаціонарний процес у реальній речовині деякою мірою термодинамічно необоротний.



Рис. 1.14. Класифікація механізмів діелектричних утрат

За деяких частот, щоправда, поляризаційні втрати бувають дуже малі, але все-таки не дорівнюють нулю. Механізми діелектричних утрат у змінному електричному полі можна конкретизувати лише для вивчення динамічних властивостей електричного відгуку (поляризації й електропровідності). При цьому треба враховувати кінетичні властивості молекул і атомів діелектрика.

1.4.3. Діелектричні втрати на електропровідність

Під час напрямленого переміщення електричних зарядів у зовнішньому електричному полі (дрейфу або дифузії) носії заряду на шляху вільного пробігу набувають від електричного поля енергії. Набута енергія втрачається внаслідок «зіткнень» – взаємодій з молекулами й атомами речовини, що перебувають у стані теплового руху. Віддаючи енергію під час зіткнень, носій заряду збільшує інтенсивність хаотичного руху частинок речовини, а отже, й підвищує температуру діелектрика. Через це електропровідність збільшує значення коефіцієнта втрат є", тангенса кута втрат tg δ і потужності розсіювання енергії *р* в одиниці об'єму діелектрика. Наведені параметри залежать тільки від густини активного струму, що проходить через діелектрик. Із відповідних формул, наведених у табл. 1.2, випливає, що електропровідність позначається на величині tg δ та коефіцієнті втрат є" здебільшого за низьких частот: ці обидва параметри спадають залежно від частоти як $1/\omega$.

Таблиця 1.2

Механізм	Безінерційна електропровідність	Теплова поляризація (модель релаксатора)	Пружна поляризація (модель осцилятора)
ε,(ω)	$3 = (\infty)3$	$\mathfrak{e}(\infty) + rac{\mathfrak{e}(0) - \mathfrak{e}(\infty)}{1 + \omega^2 \mathfrak{r}^2}$	$\epsilon(\infty) + \frac{\left[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)\right] \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}$
ε″(ω)	<mark>σ</mark>	$\frac{\left[\epsilon(0)\!-\!\epsilon(\infty)\right]\!\omega\tau}{1\!+\!\omega^2\tau^2}$	$\frac{\left[\epsilon(0) \!-\! \epsilon(\infty) \right] \! \left[1 \!-\! \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right] }{\left[1 \!-\! \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 \!+\! \Gamma^2 \! \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 }$
$tg\delta(\omega)$	σ ε ₀ εω	$\frac{\left[\epsilon(0) - \epsilon(\infty) \right] \omega \tau}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}$	$\Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}$ (при $\omega << \omega_0$)
$p(\omega)$	$E^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg} \delta = \sigma E^2$	$\epsilon_0 \epsilon'' \omega E^2$	$\epsilon_0\epsilon''\omega E^2$
$\epsilon''_{_{ m Makc}}(\omega)$		$rac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{2}$ (при $\omega << l/ au$)	$rac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\Gamma\left(1 - rac{\Gamma^2}{6} ight)}$ (при $\Gamma < 1$)

Основні формули, що описують різні механізми втрат

Питома потужність утрат у цьому разі від частоти не залежить, оскільки зводиться до питомої потужності втрат за постійної напруги ($p = aE^2$). Отже, зниження є" і tg δ з підвищенням частоти не означає зменшення тепловиділення в діелектрику, тому що параметр *p* прямо пропорційний частоті ω .

Частотні характеристики розглянутих параметрів (наведених у табл. 1.2) показано на рис. 1.15, *а*. Діелектрична проникність, зумовлена (якщо немає інших механізмів поглинання, крім електропровідності) тільки швидкими процесами поляризації, $\varepsilon = \varepsilon(\infty)$, і не залежить від частоти. Як tg δ , так і ε'' зі зростанням частоти зменшуються, однак величина питомої потужності втрат *p* при цьому постійна.



Рис. 1.15. Частотна (*a*) й температурна (б) залежності основних параметрів діелектрика, у яких переважають утрати провідності

Температурні залежності цих параметрів у разі переважання електропровідності показано на рис. 1.15, δ . Усі вони експоненціально зростають з підвищенням температури, оскільки за цим законом змінюється і провідність. Видно, що електропровідність робить вагомий внесок у tg δ і ε'' за *високих температур та низьких частот*. За низьких температур та досить високих частот внеском електропровідності в діелектричні втрати можна знехтувати.

1.4.4. Діелектричні втрати за теплової поляризації

Теплова поляризація по суті зводиться до електродифузії, за якої заряди (або диполі) нагромаджуються в локалізованих станах (переорієнтовуються). Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється відносно повільно (див. третій розділ). Час релаксації теплової поляризації залежить від температури й у нормальних умовах (за температури 300 К) становить зазвичай $10^{-3}...10^{-10}$ с. Саме такий діапазон частот збігається з діапазоном використання діелектриків у електротехніці й електроніці (50 Гц...100 ГГц).

Тому теплова поляризація якраз і призводить до небажаних діелектричних втрат у більшості випадків технічного використання діелектриків. Пружна (деформаційна) поляризація – надто швидкий процес, щоб впливати на втрати в діапазоні частот 50 Гц...100 ГГц. Проте міграційна (об'ємнозарядна) поляризація являє собою більш повільний механізм і призводить до нестабільності $\varepsilon(\omega, T)$ і втрат за інфранизьких частот ($10^{-3}...10^2$ Гц).

Діелектричний внесок як релаксаційної, так і міграційної поляризації залежить від частоти й описується рівнянням Дебая:

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

де $\varepsilon(0)$ і $\varepsilon(\infty)$ – величини діелектричної проникності відповідно за нижчої і вищої частот порівняно з частотою дисперсії $\omega = \omega_{pen} = 1/\tau$, де τ – час релаксації.

Основні параметри, що характеризують релаксаційні втрати, показано на рис. 1.16. За ними можна проаналізувати частотну залежність параметрів є', є" і tg δ. За низької частоти ($\omega \rightarrow 0$) діелектрична проникність є' = є(0), а за високої частоти ($\omega \rightarrow \infty$) є' = є(∞). Якщо частота $\omega = 1/\tau$, діелектричний внесок є(0) – є(∞) зменшується рівно вдвічі (рис. 1.16, *a*). За відсутності електропровідності є" = 0 як за низьких (коли $\omega \rightarrow 0$), так і за високих (коли $\omega \rightarrow \infty$) частот. Легко показати, що є"(ω) має максимум за частоти $\omega = 1/\tau$, тобто за такої частоти, коли внесок є_{рел} знижується вдвічі (рис. 1.16, *в*).

Частотна залежність tg б також характеризується максимумом:

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

Цей максимум спостерігається за трохи більшої частоти, ніж максимум є" (рис. 1.16, г).

Із формули для питомої потужності діелектричних утрат *p* за релаксаційної поляризації (табл. 1.2) випливає, що в разі низьких частот, коли релаксаційна поляризація встигає установитися в часі,

діелектричні втрати майже не виявляються. Якщо частота дисперсії $\omega = 1/\tau$, то $p = 0.5gE^2$, де параметр $g = \alpha_{\tau}\tau\epsilon_0$ — реактивна провідність. За високих частот, коли $\omega \tau >> 1$, втрати досягають максимального значення, що дорівнює gE^2 , і далі від частоти не залежать (рис. 1.16, δ). Отже, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність утрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. Тому, наприклад, для розроблення високо- та низькочастотних діелектриків унесення домішок і дефекти структури, що зумовлюють низькочастотну релаксацію, украй небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на величину є, істотно збільшують утрати.



Рис. 1.16. Частотні залежності діелектричної проникності (*a*), густини поглиненої енергії (б), коефіцієнта втрат (*в*) і тангенса кута втрат (*г*), у яких переважають теплові механізми поляризації

Частотну залежність діелектричного внеску релаксаційної поляризації показано на рис. 1.16, *а*. Більш повний аналіз дає змогу отримати також і температурні залежності $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ з урахуванням температурної залежності діелектричного внеску

$$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{K}{k_{\rm B}T},$$

де *К* – стала Кюрі, а також з урахуванням температурної залежності часу релаксації τ:

$$\tau = \frac{e^{\frac{U}{k_{\rm B}T}}}{2v_{\rm d}},$$

де U – потенціальний бар'єр, подоланий зарядженими частинками під час теплових стрибків; v_{μ} – частота коливань частинок; $k_{\rm b}$ – стала Больцмана.

Температурна зміна комплексної діелектричної проникності за теплової поляризації характеризується різко несиметричним максимумом на залежності $\varepsilon'(T)$ і майже симетричним максимумом на кривій $\varepsilon''(T)$ (рис. 1.17).



Рис. 1.17. Температурна залежність є' і є" для діелектрика з механізмом поляризації, зумовленим тепловим рухом частинок

Ці максимуми спостерігаються в тому випадку, коли $\omega \tau = 1$. Отже, положення температурних максимумів у залежностях $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ при релаксаційній поляризації визначається частотою вимірювань ω . Залежність tg $\delta(T) = \varepsilon''/\varepsilon'$ аналогічна залежності $\varepsilon'(T)$.

Оскільки з підвищенням температури час релаксації зменшується, то зі збільшенням частоти максимуми $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ зрушуються в бік вищих температур (рис. 1.18).

Частотні й температурні залежності діелектричної проникності та втрат взаємозв'язані один з одним. Експериментальними дослідженнями встановлено, що у багатьох діелектриках на характер кривих $tg\delta(T)$ істотно впливає провідність. Уплив провідності особливо помітний за низьких частот і високих температур.

Частотні та температурні залежності $\varepsilon(T)$ і tg $\delta(T)$ для діелектриків, у яких помітно виявляється не тільки теплова поляризація, але й електропровідність, показано на рис. 1.18. Втрати, зумовлені провідністю, у формулах для коефіцієнта втрат і тангенса кута діелектричних утрат можна врахувати за допомогою співвідношень, наведених у табл. 1.1.



Рис. 1.18. Залежність є і tgδ від температури і частоти в діелектриках з тепловою поляризацією й електропровідністю

Експериментальне дослідження залежностей $\varepsilon(T)$ і tg $\delta(T)$, проведене на декількох фіксованих частотах в області релаксації, так само, як і дослідження частотних характеристик $\varepsilon(\omega)$ і tg $\delta(\omega)$ за різних температур, може бути основою для визначення висоти потенціального бар'єра *U*, подоланого електронами, іонами або диполями в процесі встановлення теплової поляризації.

Для такого розрахунку можна використовувати будь-яку пару кривих, наведених на рис. 1.18. Однак методично найзручніше застосовувати для цього *температурні залежності* $tg\delta(T)$ на різних частотих, оскільки частотні дослідження параметрів діелектриків більш трудомісткі порівняно з температурними. Для вимірювання $\varepsilon(\omega)$ і tg $\delta(\omega)$ у широкому діапазоні частот потрібен набір експериментальних установок і різних за розмірами досліджуваних зразків. Тому характеристики $\varepsilon(\omega)$ і tg $\delta(\omega)$ зазвичай не використовуються для визначення величини потенціального бар'єра *U*, оскільки аномалії в температурних залежностях є зазвичай невеликі, а частотні залежності є пологі.

Для розрахунку величини потенціального бар'єра U досить визначити температури T_1 і T_2 на частотах ω_1 і ω_2 , за яких спостерігаються максимуми tg $\delta(T)$. Ці максимуми спостерігаються за умови $\omega_1 \tau_1 = \omega_2 \tau_2$. Підставляючи в цю рівність значення τ_1 і τ_2 , маємо

$$\frac{\frac{e^{\frac{U}{kT_1}}}{e^{\frac{U}{kT_2}}}=\frac{\omega_2}{\omega_1},$$

звідки для величини потенціального бар'єра отримуємо такий вираз:

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}$$

Теорія релаксаційної поляризації добре підтверджується експериментально.

1.4.5. Діелектричні втрати в разі пружної поляризації

Коли електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони в кристалі або жорстко зв'язані диполі, виникає пружна сила, пропорційна зміщенню частинок з рівноважного стану. Ці частинки можуть спричиняти коливання навколо нового рівноважного стану. Тому динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням гармонічного осцилятора, у якому діелектричні втрати враховують уведенням коефіцієнта затухання (табл. 1.2).

Дисперсія є за пружної поляризації характеризується формулою Лоренца:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_{0})^{2} + i\Gamma(\omega/\omega_{0})}.$$

Тут $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ – власна частота осцилятора, де *c* – пружна стала; *m* – маса коливного заряду *q*; $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0 c$ – діелектричний внесок *n* осциляторів; $\Gamma = \lambda/\omega_0 - відносне затухання, де <math>\lambda -$ константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Розрахункові параметри для вираження діелектричного поглинання «осциляторного типу» та дисперсії є показано в табл. 1.2, а частотні залежності є' і є" загасального осцилятора – на рис. 1.19. Значення коефіцієнта втрат є"(ω) завжди додатне, тоді як величина є' може бути як додатною, так і від'ємною. За низької частоти (якщо $\omega \ll \omega_0$) як є', так і є" зростають з підвищенням частоти і в разі $\omega \approx \omega_0$ мають максимум. Із підвищенням частоти надалі залежності є' і є" розрізняються. Після досягнення свого максимального значення величина є' різко зменшується і, коли частота $\omega = \omega_2$, стає мінімальною (рис. 1.19, *a*). Потім є'(ω) знову збільшується з підвищенням частоти, і за високої частоти ($\omega \rightarrow \infty$) досягає насичення: є' $\rightarrow \varepsilon(\infty)$. Для пружної іонної поляризації кристалів $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{ontr}$, тобто є оптичним внеском електронної поляризації.

Для частот, що визначають максимум і мінімум є'(ω), можна отримати формулу $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$. Коли загасання мале ($\Gamma = 1$), стає справедливим наближення $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma/2}$. Максимальні та мінімальні значення діелектричної проникності за частот ω_1 і ω_2 відповідно дорівнюють:

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 - \Gamma)\Gamma}; \qquad \varepsilon_{\min} = \varepsilon(\infty) - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 + \Gamma)\Gamma}$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ стає нульовим, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора ω_0 . На рис. 1.19, δ цю частоту позначено: $\omega_3 = \omega_0$. Може виявитися, що в деякому діапазоні частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ величина $\varepsilon'(\omega) < 0$; цьому сприяють велика діелектрична сила осцилятора й мале загасання коливань.

На частотній залежності є", як видно на рис. 1.19, δ , спостерігається максимум за частоти ω_6 в околі резонансної дисперсії. Якщо загасання досить мале, то $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$. Півширину спектральної лінії визначають за різницею частот на рівні є"/2. У разі невеликого загасання $\varepsilon_{max} \approx [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]/\Gamma$, і півширину визначають відносним загасанням $\Delta \omega / \omega = \Gamma$. Спектральні дослідження зазвичай забезпечують частотну залежність коефіцієнта втрат є"(ω).





Рис. 1.19. Частотні залежності є' за різних загасань (a, δ) та коефіцієнта втрат є" (e) для діелектрика з резонансною поляризацією за різних параметрів еквівалентного осцилятора

Частота ω_6 , за якої справджується цей максимум, і півширина кривої є"(ω) дозволяють визначити основні параметри ω_0 і Γ осциляторної моделі дисперсії. Але наведені співвідношення справедливі тільки тоді, якщо $\Gamma \ll 1$.

Тангенс кута діелектричних втрат у разі резонансної поляризації є незручною характеристикою, оскільки зі зміною знака є'(ω) він також змінює знак, а в точках нулів цієї функції tg δ стає нескінченним. Тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії є описують коефіцієнтом втрат є"(ω). Однак для дослідження діелектричних утрат окремо від резонансної дисперсії (якщо $\omega \ll \omega_0$) параметр tg δ може виявитись зручним для застосування.

У величину tg δ роблять внесок різні процеси розсіювання; значущість обчислення цих внесків виявляється під час дослідження й розроблення надвисокочастотних діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої частоти діє на розміщені поблизу іони (позитивні й негативні). Ці іони зміщуються в протилежних напрямках, збуджуючи в такий спосіб поперечні оптичні (поляризаційні) коливання. Розсіювання енергії цих коливань стимулюється різними механізмами. До втрат передусім призводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надлишкові в кристалі іони, межі зерен-кристалітів). Ці дефекти й інші малорухомі («статичні») деформації гратки зумовлюють *двофононну* взаємодію – розсіювання оптичних фононів на статичних полях деформацій. Це – основний механізм надвисокочастотних втрат у реальних іонних кристалах зі структурними дефектами. Однак це далеко не єдиний механізм високочастотних утрат: діелектричне поглинання можливе і в ідеальних кристалах через різні фонон-фононні взаємодії. Ці взаємодії зумовлені ангармонізмом коливань кристалічної гратки. Залежно від конкретної структури кристала, його симетрії і температури можуть переважати *трифононні* або *чотирифононні* процеси.

Трифононні взаємодії виникають у разі «кубічної ангармонічності» коливань: два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливання – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фононів розпадається на два акустичні. Зазвичай поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до одного поляризаційного механізму.

1.5. Діелектричні спектри

Під *дисперсією* діелектричної проникності розуміють її залежність від частоти електричного поля: $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$. Цей термін запозичений з оптики, де дисперсією називають частотну залежність коефіцієнта заломлення $n = n(\omega)$. У фізиці твердого тіла дисперсією зазвичай називають залежність енергії квазічастинки $W = h\omega$ від квазіімпульсу p = hk. В оптичній та інфрачервоній областях спектра залежність W(p) зводиться до опису дисперсії хвиль рівняннями вигляду $\omega(k)$, що виражають залежність фазової швидкості хвилі від частоти, що відповідає залежності $\varepsilon(\omega)$, тобто частотної залежності діелектричної проникності.

Важливою властивістю діелектричної дисперсії слід вважати виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, що пов'язують частотну залежність дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^{2} - \Omega^{2}} \Omega d\Omega;$$

$$\varepsilon''(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{(\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_{\infty})\omega}{\Omega^{2} - \omega^{2}} \omega d\Omega.$$
(1.19)

Ці співвідношення дозволяють за відомою частотною залежністю поглинання $\varepsilon''(\Omega)$ обчислити частотну залежність діелектричної проникності $\varepsilon'(\omega)$. Навпаки, за частотною залежністю $\varepsilon'(\Omega)$ аналі-

тично (або числовими методами за допомогою EOM) можна визначити частотну залежність коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$.

Співвідношення Крамерса–Кроніга мають універсальний характер для опису явища дисперсії є і дозволяють не тільки контролювати експериментальні результати, але й отримати необхідні прогнози про діелектричні втрати. Наприклад, з першого з рівнянь (1.19) можна обчислити статичну діелектричну проникність з даних про частотну залежність поглинання:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon'(0) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int \frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^2 - \Omega^2} \Omega d\Omega.$$

Інші комплексні параметри, що описують поширення електромагнітних хвиль у діелектрику і є традиційними для того або іншого частотного діапазону, однозначно визначаються через комплексну величину ε^* . У широкому діапазоні частот і по різних кристалографічних напрямках зазвичай спостерігаються кілька областей дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

1.5.1. Основні визначення

Дослідження діелектричних спектрів є одним з важливих фізичних методів вивчення властивостей діелектриків. Частотна залежність є дає змогу не тільки скласти якісне уявлення про фізичну природу і механізми діелектричної поляризації та втрат у тій або іншій речовині. Крім того, з діелектричних спектрів можна отримати кількісні дані про *характеристичні частоти* (Ω_k) і *діелектричні внески* $\Delta \varepsilon_k = \left[\varepsilon(0) - \varepsilon[\infty] \right]_k$ цих механізмів поляризації.

Дослідження діелектричних спектрів у температурному інтервалі, тобто $\varepsilon^*(\omega, T)$, дозволяє визначити температурну залежність характеристичних частот та інших параметрів різних механізмів поляризації. У ряді випадків значний інтерес становить також дослідження впливу напруженості електричного поля на властивості діелектрика в області дисперсії ε , тобто досліджується складний комплекс залежностей $\varepsilon^*(\omega, T, E)$.

Щоб провести детальне дослідження діелектричного спектра, слід виконати діелектричні вимірювання в досить широкому діапазоні частот. Цей спектр охоплює не тільки низькочастотний діапазон (10⁻³...108 Гц), але також і надвисокочастотний (3·10⁸...10¹¹ Гц), субміліметровий (10¹¹...10¹² Гц) та інфрачервоний (10¹²...10¹⁴ Гц) діапазони. Для таких досліджень використовуються різні експериментальні методи й установки.

Дисперсія є характеризується різними параметрами, які визначаються з експериментальних даних.

Дисперсійною частотою називається така частота, за якої спостерігається максимум поглинання $\varepsilon''(\omega)$.

Ширину спектра визначають за різницею частот, на яких цей максимум знижується вдвічі.

Глибиною дисперсії є можна назвати відносний внесок у величину $\varepsilon(0)$ того механізму поляризації, що «виключається» у процесі дисперсії, тобто параметр [$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$]/ $\varepsilon(0)$, де $\varepsilon(\infty)$ – високочастотна діелектрична проникність (після дисперсії).

Математичні закономірності, що описують зміни $\varepsilon^*(\omega)$, установлюють виходячи з простих модельних уявлень про фізичні процеси, що відбуваються в діелектриках у змінному синусоїдальному полі. Розрізняють *релаксаційну дисперсію*, за якої $\partial \varepsilon' / \partial \omega < 0$ і ε'' має пологий максимум, і *резонансну дисперсію*, коли $\partial \varepsilon' / \partial \omega$ змінює знак і ε'' має гострий максимум.

Найпростішими рівняннями, які описують ці два види дисперсії, є відповідно рівняння Дебая і Лоренца:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}; \qquad (1.20)$$

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega/\omega_{TO})^{2} + i\Gamma\omega/\omega_{TO}}, \qquad (1.21)$$

де τ – час релаксації, що залежить від температури: $\tau = (2\nu)^{-1} \exp(U/k_{\rm b}T)$.

Параметр *U* – потенціальний бар'єр, який долається зарядженими частинками під час теплових стрибків, $k_{\rm b}$ – стала Больцмана; v – частота коливань частинок; ω_{TO} – поперечна оптична частота коливань кристалічної ґратки; $\Gamma = \gamma / \omega_{TO}$ – відносне затухання осцилятора, а параметр [$\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)$] характеризує діелектричні внески релаксатора або осцилятора.

За великого затухання осцилятора (Г >> 1) рівняння для осцилятора Лоренца переходить у рівняння релаксатора Дебая, в якому

 $\tau = \Gamma/\omega_{TO}$, тобто осцилятор стає «перегальмованим». У досить сильних електричних полях повинні проявлятися нелінійні властивості будь-якого поляризаційного механізму. Нелінійність виникає у тих випадках, коли сильне електричне поле саме по собі спричиняє перекидання іонів через потенціальний бар'єр *U*. У слабких полях це перекидання здійснюється за рахунок теплових флуктуацій, а електричне поле лише змінює ймовірність перекидань.

Якщо у діелектрику в досліджуваному діапазоні частот немає ні релаксаційної, ні резонансної дисперсії, то $\varepsilon'(\omega)$ залишається сталою величиною, а $\varepsilon''(\omega)$ визначається питомою провідністю σ і знижується зі зростанням частоти:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}, \qquad (1.22)$$

де ε_0 – електрична стала у системі СІ.

Останнє рівняння не є дисперсійним, хоча воно й описує залежність є*(ω). Якщо величина провідності σ не залежить від частоти, то електропровідність не може робити внесок у дійсну частину діелектричної проникності є'.

Таким чином, з простих моделей поляризації і електроперенесення заряду можна очікувати три основні частотні залежності $\varepsilon^*(\omega)$, які описуються формулами (1.20), (1.21) та (1.22). Однак експериментальними дослідженнями діелектриків іноді не можна чітко встановити визначені закономірності. Це найчастіше відбувається через неминучі похибки вимірювань є' та є''. Крім того, часто діелектрична проникність і втрати мало змінюються з частотою в більш широкому діапазоні частот, ніж очікується з формул (1.20), (1.21). Це може означати, що поляризація в реальних діелектриках приводить до більш пологого, «розмитого» дисперсійного спектра $\varepsilon^*(\omega)$, ніж можна було б очікувати з розглянутих моделей поляризації. Для опису розмитих діелектричних спектрів обидві теоретичні моделі Дебая і Лоренца, які описують відповідно релаксаційний і резонансний спектри $\varepsilon(\omega)$, потребують значної зміни.

1.5.2. Розмитий релаксаційний спектр дисперсії є

Визначимо основні параметри релаксаційного спектра, що описується рівнянням Дебая (1.16). Для аналізу цю формулу доцільно видозмінити, увівши «нормовані» позначення:

$$\xi^* = \xi' - i\xi'' = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}.$$

Рівняння Дебая (1.20) при цьому зовні спроститься:

$$\frac{1}{\xi^*} = 1 + i\omega\tau_0 \; .$$

Розділяючи дійсну і уявну частини ξ^* і вводячи позначення $\omega \tau = z$, маємо:

$$\xi' = \frac{1}{1+z^2}; \qquad \xi'' = \frac{z}{1+z^2}.$$
 (1.23)

Дисперсійна частота $\Omega = 1/\tau_0$, відповідно до визначення, характеризується максимальною величиною поглинання. З виразів (1.23) знаходимо, що умовами максимуму $\xi''(z)$ є вирази: $\partial \xi''/\partial z = 0$ і $\partial^2 \xi''/\partial z^2 < 0$, що відповідає z = 1, причому максимум «нормованого» поглинання $\xi''_{max} = 0,5$. Ширина спектра характеризується параметром $\Delta \omega/\Omega$, де $\Delta \omega = \omega_2 - \omega_1$. Частоти ω_2 і ω_1 визначаються, якщо $\xi'' = 0,5$ і $\xi''_{max} = 0,25$. З рівняння $z/(1 + z^2) = 0,25$ знаходимо $z_{1,2} = 2 \pm \sqrt{3}$. Звідси ширина дебаївського спектра $\frac{\Delta \omega}{\Omega} = 2\sqrt{3} = 3,5$. Рівняння Дебая, що описує релаксаційний спектр дисперсії, має цікаву особливість: у прямокутних координатах воно є *рівнянням*

$$(\xi'-0,5)^2 + (\xi'')^2 = (0,5)^2$$
.

кола:

Ця обставина вперше була відзначена у працях К. Коула і Р. Коула. Діаграми Коул–Коула показано на рис. 1.20 як для нормованих за величиною діелектричного внеску координат (ξ' і ξ''), так і для звичайних координат ε' і ε'' . Коли дисперсія ε добре описується рівнянням Дебая, то експериментальні дані дійсно «лягають» на півколо. Якщо ж дослідження проведені не у всьому необхідному діапазоні частот, то діаграма Коул–Коула дозволяє зробити відповідні апроксимації. Однак у багатьох випадках експеримент свідчить про те, що спектр дисперсії ε **розмитий**, а експериментальні дані про дисперсії не відповідають півколу в координатах $\varepsilon' - \varepsilon''$. Це може означати, що в діелектриках ε полярні комплекси, що характеризуються *різним часом релаксації*.



Рис. 1.20. Діаграми Коул–Коула: *а* – для рівняння Дебая в нормованих координатах; *б* – для рівняння Дебая в звичайних координатах; *в* – дуги кола, що характеризують рівняння Коул–Коула за різних параметрів α; *г* – до визначення параметра α

Очевидно, що в таких випадках спектри дисперсії є повинні бути ширшими (більш розмитими), ніж у випадку однакового часу релаксації τ_0 для всіх частинок.

Розширення дисперсійного спектра може виникати також і внаслідок взаємодії релаксуючих частинок.

Для опису дисперсії є діелектриків з розмитим спектром К. Коул і Р. Коул запропонували емпіричне рівняння, що наводиться тут у нормованих величинах:

$$\frac{1}{\xi^*} = 1 + (i\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}, \qquad (1.24)$$

де τ_0 – деякий середній час релаксації і α – параметр, що характеризує розподіл часів релаксації (може бути знайдений з експериментальних даних).

З порівняння формул (1.20) і (1.24) видно, що випадок $\alpha = 0$ відповідає рівнянню Дебая. Розділяючи дійсну та уявну частини ξ^* у рівнянні (1.24), можна показати, що спектр дисперсії діелектричної проникності, що описується рівнянням Коул–Коула, є більш розмитим порівняно зі спектром, що описується рівнянням Дебая. Максимум поглинання в цьому випадку нижчий, ніж у дебаївському спектрі:

$$\xi_{\max}'' = \frac{1}{2} \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}.$$
 (1.25)

Відносна ширина спектра $\Delta\omega/\Omega$ оцінюється за різницею частот $\omega_1 - \omega_2$, на яких ξ''_{max} зменшується в два рази. Для конкретної оцінки можна покласти $\alpha = 0,5$. Використовуючи формулу (1.25), можна обчислити, що відносна ширина спектра Коул–Коула в цьому випадку $\Delta\omega/\Omega \approx 27$, тобто майже у 8 разів більша від ширини деба-ївського спектра.

Можна показати, що на площині $\xi' - i\xi''$ рівняння Коул–Коула так само, як і рівняння Дебая, описує півколо, але його центр зміщений униз по осі ξ' на величину 0,5tg($\pi\alpha/2$), у той час як радіус цього кола визначається виразом $R = 0.5 \cos^{-1}(\pi\alpha/2)$. У випадку $\alpha = 0$ центр кола не зміщується і R = 0.5, тобто дисперсія стає *дебаївською* (рис. 1.20, *б*).

Зі співвідношень (1.24), (1.25) випливає, що параметр α визначає кут між віссю ξ' і радіусом кола, як це показано на рис. 1.20. Параметр розподілу α є емпіричним і не має визначеного мікроскопічного обґрунтування. Проте метод Коул–Коула дуже часто використовується експериментаторами, тому що дозволяє контролювати правильність експериментальних даних. Час релаксації згруповано симетрично відносно середнього часу.

Як і у випадку дебаївського півкола, дуга кола дозволяє екстраполювати ξ'' і ξ' у тому діапазоні частот, у якому вимірювання з тих чи інших причин виконати важко. Недоліком рівняння (1.24) є та обставина, що воно не було отримано з якої-небудь фізичної моделі, яка припускає той або інший конкретний вид розподілу релаксаторів за частотами: це феноменологічне рівняння. Відомі і використовуються інші – як емпіричні, так і модельні уявлення про те, як розподіл або взаємодія релаксаторів впливає на спектр дисперсії є. У феноменологічному описі розмитого спектра (Р. Фуосса і Дж. Кірквуда), наприклад, передбачається, що зниження ε''_{max} у розмитому релаксаційному спектрі можна описати деяким параметром λ :

$$\varepsilon_{\max}'' = \lambda \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2}; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega\tau_0}{2\left[1 + (\omega\tau_0)^{2\lambda}\right]}.$$

Параметр розподілу 0 < λ < 1 є мірою ширини спектра і може бути знайдений з експерименту за нахилом прямої

$$\frac{\operatorname{arsech}(\varepsilon''(\omega))}{\varepsilon''_{\max}} = \lambda \ln(\omega\tau).$$
(1.26)

Дійсно, у діелектриках з релаксаційною поляризацією така залежність ареасеканса від логарифма частоти часто виявляється близькою до прямої лінії. Але в деяких діелектриках оброблені в такий спосіб експериментальні дані часто відхиляються від прямої лінії. Існують способи коригування залежності (1.26), але такі математичні операції не інтерпретуються якою-небудь визначеною фізичною моделлю.

В інших дослідженнях висловлювалося припущення про те, що врахування *взаємодії* релаксаторів у деякому наближенні може привести до розмитого дисперсійного спектра, що описується рівнянням

$$\frac{1}{\xi^*} = \left(1 + i\omega\tau\right)^{\mathrm{v}},\tag{1.27}$$

у якому параметром врахування взаємодії диполів є 0 < v < 1.

Якщо v = 1, формула (1.27) перетворюється в рівняння Дебая; якщо v = 0,5, то на комплексній площині $\xi' - \xi''$ виходить залежність, яка збігається з рівнянням *лемніскати*, а в загальному випадку, якщо v < 1, діаграми $\xi' - \xi''$ мають вигляд лемніскатно-подібних дуг (рис. 1.21). Розділивши у рівнянні (1.27) дійсну та уявну частини, отримуємо:

$$\xi'(\omega) = \frac{\cos(\operatorname{varctg}(\omega\tau))}{(1+\omega^{2}\tau^{2})^{\nu/2}}; \qquad \xi''(\omega) = \frac{\sin(\operatorname{varctg}(\omega\tau))}{(1+\omega^{2}\tau^{2})^{\nu/2}}.$$
Відповідний максимум поглинання

$$\xi_{\max}'' = \frac{1}{\left(1 + \omega^2 \tau^2\right)^{(\nu+1)/2}}.$$

У цьому разі, на відміну від розподілів Коул–Коула і Фуоса– Кірквуда, частотні максимуми ξ'' , що визначають дисперсійну частоту, зрушуються зі збільшенням v у бік вищих частот і є несиметричними (це видно з графіків, показаних на рис. 1.21). Зазвичай цей метод оброблення експериментальних даних про діелектричну дисперсію використовується для дослідження полярних полімерів.



Рис. 1.21. Діаграма ξ" (ξ') на комплексній площині у випадку лемніскатного розподілу релаксаторів (*a*) і частотні залежності ξ' і ξ" (б і *в*)

Порівняно прості вирази (1.24), (1.26) і (1.27) можна успішно використовувати для *феноменологічного опису* розмитих спектрів дисперсії є у діелектриках різної структури. Параметри розподілу α , λ або v визначаються досить просто за відомими рекомендаціями (рис. 1.20 і 1.21). Але ці прості вирази призводять до досить складних реальних **функцій розподілу релаксаторів**, які можна знайти методом інтеграла Фур'є. Складність таких функцій не обгрунтована якими-небудь фізичними моделями. Водночас саме модельні уявлення дуже важливі для дослідження дисперсії є у тому чи іншому діелектрику.

Модельний розподіл релаксаторів дозволяє з експериментальних даних легко оцінювати, принаймні, частотний інтервал розподілу релаксаторів. Порівняння введеного параметра розподілу a з емпіричними параметрами розподілу α і λ (з рівнянь (1.24) і (1.27) відповідно) дає змогу визначати ширину розподілу і в разі оброблення експериментальних даних емпіричними методами.

Модельний розподіл не за часом релаксації τ , а за характеристичними частотами $\Omega = \tau^{-1}$ видається більш зручним з методичного погляду, оскільки експеримент пов'язаний саме з дослідженням *частотних* характеристик. Функція модельного розподілу релаксаторів за частотами $y(\Omega)$ уводиться аналогічно праці Г. Фреліха, однак ця функція безрозмірна і характеризує «нормовану густину» розподілу. Це припущення приводить до таких виразів для $\varepsilon^*(\omega)$ та для умови нормування функції розподілу:

$$\varepsilon^{*}(\omega) - \infty = \int_{0}^{\infty} y(\Omega) d\Omega / (\Omega + i\omega);$$

$$\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty} = \int_{0}^{\infty} y(\Omega) d\Omega / \Omega + i\omega.$$
(1.28)

Вирази (1.28) узагальнюють дисперсійну формулу Дебая на випадок розподілу релаксаторів за частотами відповідно до функції $y(\Omega)$. Для конкретних розрахунків слід обґрунтувати той або інший вибір цієї функції.

Природне припущення про нормальний розподіл релаксаторів (функція Гаусса) приводить до складного розв'язання інтегралів (1.28). Тому досить вдалим наближенням цієї задачі є *рівномірний розподіл* релаксаторів в інтервалі частот від $\Omega_1 > 0$ до Ω_2 з параметром розподілу $a = \Omega_2/\Omega_1$ (при цьому гауссівський «дзвін» моделюється «прямокутником»). Цей випадок є в якісному сенсі близьким до спектрів Коул–Коула, але при цьому дає змогу з експериментальних даних легко знаходити конкретний частотний діапазон розподілу релаксаторів. У виразі (1.28) покладемо $y(\Omega) = A$ в інтервалі частот $\Omega_1 \le \Omega \le \Omega_2$ і $y(\Omega) = 0$ поза цим інтервалом. З нормувального інтеграла (1.28) визначається такий вигляд функції розподілу:

$$y(\Omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\ln a}.$$
 (1.29)

Обчислення інтеграла для параметра $\varepsilon^*(\omega)$ з підставлянням наведеної функції розподілу приводить до таких виразів для «нормованих» значень дійсної та уявної частин діелектричної проникності:

$$\xi'(x) = \frac{1}{2\ln a} \ln \frac{a^2 + x^2}{1 + x^2};$$

$$\xi''(x) = \frac{1}{2\ln a} \operatorname{arctg} \frac{x(a-1)}{x^2 + a^2},$$
(1.30)

де $x = \Omega/\omega$ – нормована частота; $a = \Omega_2/\Omega_1$ – параметр розподілу.

Максимальні нормовані втрати ξ''_{max} можна знайти з умови $\partial \xi'' / \partial x = 0$ і цей максимум відповідає нормованій частоті $x_{max} = \sqrt{a}$. Зі зростанням параметра розподілу ξ''_{max} систематично знижується (рис. 1.22) відповідно до виразу:

$$\xi_{\max}'' = \frac{1}{\ln a} \operatorname{arctg} \frac{a-1}{2\sqrt{a}}.$$

Цей вираз, якщо порівняти його з відповідними співвідношеннями для ξ''_{max} емпіричних розподілів (1.26), дозволяє аналітично пов'язати феноменологічні параметри розподілу Коул–Коула (α) і розподілу Фуоса–Кірквуда (λ) з модельним параметром розподілу *а*. Отже, якщо вважати величину ξ''_{max} найважливішою характеристикою розмитого спектра, то за даними оброблення розмитих спектрів емпіричними методами можна судити про частотний інтервал розподілу релаксаторів (за припущення про їх рівномірний розподіл в інтервалі частот).

У випадку дисперсійних рівнянь (1.30) залежність ξ'' від ξ' на комплексній площині характеризується еліпсоподібними дугами (рис. 1.22). Однак похибка вимірювань (яка при визначенні $\varepsilon''(\omega)$ у рідкісних випадках може бути нижчою за 5 %) найчастіше не дозволяє з упевненістю визначити, які саме дуги (еліпса або кола Коула–Коула) виходять на діаграмі $\xi'' - \xi'$. Як показує аналіз дисперсійних рівнянь (1.30), навіть за великого діапазону розподілу релаксаторів розмитість дисперсійного спектра мала: величина ξ''_{max} , яка у випадку рівняння Дебая дорівнює 0,5, навіть за параметра розподілу a = 10 зменшується усього до 0,42. Отже, за похибки вимірювань близько 10 % параметр розподілу *а* можна знайти з точністю до порядку. Щоб оцінити параметр розподілу з похибкою близько 30 %, потрібно знизити похибку вимірювань є''(ω) до 2 %, що досить складно.



Рис. 1.22. Діаграми ξ" (ξ') на комплексній площині (*a*) і частотні залежності ξ' і ξ" (*б* і *в*)

Таким чином, якщо за похибки вимірювань близько 10 % отриманий релаксаційний спектр описується рівнянням Дебая і в координатах $\xi'' - \xi'$ характеризується півколом, то це ще не означає, що дисперсійний спектр відповідає релаксаційному процесу з одним часом релаксації. Можна стверджувати, що є деякий середній час релаксації, оскільки за такої похибки вимірювань не виключено, що насправді час релаксації розмитий майже на порядок. Щоб гарантувати за такого оброблення даних діелектричної дисперсії, що діелектрик характеризується одним часом релаксації, точність вимірювань має бути дуже високою, яку натепер можна досягти за допомогою унікальних вимірювальних установок.

Отже, релаксаційний спектр дисперсії діелектричної проникності є малочутливим до розподілу або взаємодії релаксаторів, що і пояснює майже універсальну можливість використання рівняння Дебая.

1.5.3. Розмитий резонансний спектр дисперсії є

Частотна залежність ε^* у діелектриках у випадку резонансної поляризації звичайно описується одним дисперсійним осцилятором із загасанням — рівнянням Друде—Лоренца (1.21). Уводячи позначення для відношення частот $x = \omega/\omega_0$ і нормуючи $\varepsilon'(\omega)$ та $\varepsilon''(\omega)$ на величину діелектричного внеску осцилятора $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ після поділу дійсної та уявної частин рівняння (1.21), маємо:

$$\xi'(x) = \frac{1 - x^2}{\left(1 - x^2\right)^2 + \Gamma^2 x^2};$$

$$\xi''(x) = \frac{x\Gamma}{\left(1 - x^2\right)^2 + \Gamma^2 x^2}.$$
(1.31)

Мінімум і максимум $\xi'_{1,2}(x) = \frac{\Gamma}{2\pm\Gamma}$ спостерігаються на нормованих частотах $x_{1,2}^2 = 1 \pm \Gamma$. У разі великого загасання ($\Gamma > 1$) максимуму $\xi'(x)$ немає, але мінімум $\xi'(x)$, що відрізняє резонансний спектр із великим загасанням від релаксаційного спектра, не зникає за будь-яких значень загасання Γ .

Максимум $\xi''(x)$ спостерігається за нормованої частоти x_3 :

$$x_{3}^{2} = \frac{1}{6} \left\{ 2 - \Gamma^{2} + \left[\left(\Gamma^{2} - 2 \right) 2 + 12 \right] \right\},$$

тому лише за величини $\Gamma < 1$ можна приблизно вважати, що x_3 визначає частоту дисперсійного осцилятора.

Зв'язок ξ' і ξ" на комплексній площині за різних відносних загасань Г показано на рис. 1.23. Вигляд цих кривих істотно відрізняється від дуг кіл Коул–Коула, тому що у випадку резонансного спектра за будь-яких Г спостерігається область $\xi'(\omega) < 0$.

У міру збільшення загасання розмиваються як залежності $\xi'(\omega)$, так і максимуми $\xi''(\omega)$, причому останні помітно зміщуються в бік нижчих частот. Під час дослідження деяких діелектриків дійсно спостерігаються випадки великого відносного загасання. Критичним значенням вважається $\Gamma = 2$ (рис. 1.24). Тільки якщо $\Gamma < 2$, пружна система, виведена зовнішньою силою з рівноважного положення і залишена без впливу, буде здійснювати коливання з власною частотою ω_0 . Якщо $\Gamma > 2$, осцилятор називається «перегальмованим», тому що рівноважний стан системи в цьому випадку відновлюється аперіодично.



Рис. 1.23. Діаграма $\xi''(\xi')$ за різної величини загасання Г осцилятора (*a*) і частотні залежності ξ' і $\xi''(\delta i s)$

Різна величина відносного загасання істотно позначається на характері дисперсійного спектра (рис. 1.23). Максимум на кривій (ω), що спостерігається на початку дисперсії на частоті $\omega_1 = \omega_0 \sqrt{1-\Gamma}$, у міру збільшення загасання рухається у бік нижчих

частот, згладжується і при $\Gamma = 1$ зникає. Зі зростанням Γ мінімум рухається у бік вищих частот і зменшується, однак цей мінімум на частотній залежності є' зберігається й у випадку великих загасань. Частота цього мінімуму дорівнює $\omega_2 = \omega_0 \sqrt{1+\Gamma}$, а його зникнення можливе лише за умови $\Gamma \rightarrow \infty$.



Рис. 1.24. Вплив величини відносного загасання Г на коливальний процес загасального осцилятора

Таким чином, можна вважати, що наявність мінімуму в частотній залежності є' є принциповою ознакою резонансної дисперсії, що відрізняє її від дебаївської.

Важливим завданням дослідження дисперсії є і математичного оброблення даних експерименту є визначення основних параметрів дисперсійного рівняння (1.21), тобто величин $\varepsilon'(0)$, $\varepsilon'(\infty)$, ω_0 і Г. Перші два параметри визначаються із залежності $\varepsilon'(\omega)$, причому на таких частотах, коли діелектричні втрати (поглинання) малі і похибка визначення є' невелика. Однак під час визначення параметрів ω_0 і Г з експериментальних даних можуть виникнути труднощі.

У випадку малого загасання ω_0 і Г можна досить точно знайти за формулами (1.31). Визначити параметри ω_0 і Г за будь-якої величини загасання, зокрема для «перегальмованого» осцилятора, можна в такий спосіб.

1. **Резонансна частота** дисперсійного осцилятора ω_0 може бути знайдена із залежності $\varepsilon'(\omega)$, якщо врахувати, що в області дисперсії $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'(\infty)$. Якщо цей спосіб визначення частоти важкий (у разі складного багатоосциляторного спектра), то ω_0 можна знайти з частотного максимуму ефективної провідності $\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega$, який за будь-якої величини загасання спостерігається точно на частоті ω_0 . 2. Відносне загасання Г також можна визначати із залежності $\varepsilon'(\omega)$: за положенням мінімуму $\varepsilon'(\omega)$ на деякій частоті ω_2 і за знайденою частотою ω_2 можна розрахувати $\Gamma = (\omega_2/\omega_0) - 1$). Якщо цей спосіб з деяких причин незручний (він призводить до похибок для «перегальмованого» осцилятора), то величину Г можна знайти з розв'язання рівняння (1.31). У цьому випадку $x_3 = \omega_3/\omega_0$, де ω_0 знаходять за положенням максимуму $\sigma_{e\phi}(\omega)$, а ω_3 – за положенням максимуму $\varepsilon''(\omega)$.

Розглядаючи способи отримання інформації про фундаментальні властивості діелектриків з дисперсійних спектрів, слід зазначити порівн я'нну складність оброблення даних резонансних спектрів.

Релаксаційні спектри зазвичай спостерігаються на нижчих частотах. Для їх дослідження, як правило, досить діелектричних вимірювань на частотах до 10^{10} Гц. У цьому діапазоні частот величини є'(ω) і є"(ω) визначаються безпосередньо з вимірювань без складного оброблення інформації (наприклад, методом співвідношення Крамерса–Кроніга, який зазвичай використовують для досліджень діелектриків у інфрачервоному діапазоні).

Резонансна дисперсія є зазвичай спостерігається в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль або навіть у діапазоні НВЧ, але необхідно виконати іноді досить складні попередні розрахунки, перш ніж отримати залежність є^{*}(ω). Особливу складність становить дослідження діелектриків, дисперсійні спектри яких можна зобразити моделлю осциляторів з високим загасанням. У зв'язку з цим необхідно відзначити кілька експериментальних ознак, що характеризують дисперсійні спектри з великим загасанням еквівалентного осцилятора.

1. Велике загасання на кривій $\varepsilon'(\omega)$ зумовлюється тим, що *якщо* $\Gamma > 1$, то уже *не спостерігається максимуму* $\varepsilon'(\omega)$ на початку дисперсії (рис. 1.24).

2. Аналогічну умову можна отримати і для випадку, коли безпосередньо з експерименту визначається деякий параметр, пов'язаний з $|\varepsilon^*|$ (методи НВЧ вимірювань). У цьому разі можна показати, що максимуму $|\varepsilon^*|(\omega)$ на початку дисперсії немає у разі, якщо $\Gamma \ge \{(2\varepsilon_0[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\}^{-1/2},$ тобто за більшого значення відносного загасання, ніж це було у випадку залежності $\varepsilon'(\omega)$. Якщо ж припустити, що $\varepsilon(0) >> \varepsilon(\infty)$, що характерно для полярних діелектриків і сегнетоелектриків, то наведена умова спрощується: $\Gamma \ge \sqrt{2}$. 3. В інфрачервоних спектрах відбиття, а також під час досліджень діелектриків квазіоптичними методами в субміліметровому діапазоні хвиль підвищення $\varepsilon'(\omega)$ і $\varepsilon''(\omega)$ на початку резонансної дисперсії має приводити до відповідного зростання коефіцієнта відбиття $R(\omega)$, тобто відбиття електромагнітних хвиль від діелектрика з підвищенням частоти.

Приблизно (за малих загасань) цей зв'язок можна виразити формулою

$$R = \frac{\left(\sqrt{\varepsilon} - 1\right)^2}{\left(\sqrt{\varepsilon} + 1\right)^2},$$

з якої видно, що якщо $\omega \to \omega_0$ і відбувається відповідне підвищення $\varepsilon'(\omega)$, величина $R(\omega)$ на початкову дисперсію збільшується.

Але чим більше загасання, тим слабкіші резонансні властивості залежності $R(\omega)$. За деякої величини Γ зростання $R(\omega)$ на початку дисперсії є може не бути. Якщо $\varepsilon(0) >> \varepsilon(\infty)$, цей критерій зводиться до простої нерівності $\Gamma \ge 2$, яка збігається з визначенням «перегальмованого» осцилятора.

Таким чином, уже з прямого експерименту – із самого виду спектрів $\varepsilon'(\omega)$, $|\varepsilon^*|(\omega)$ або $R(\omega)$ – можна визначити, яка модель доцільна для інтерпретації експериментальних даних. У випадку застосування осциляторної моделі дисперсії є можна оцінити величину загасання дисперсійного осцилятора.

Розмиті резонансні спектри дисперсії є спостерігаються у твердих діелектриках у різних діапазонах частот. Такі спектри характерні, наприклад, для полікристалічних та інших неоднорідних діелектриків. Розмиті резонансні дисперсійні спектри спостерігалися також у сегнетоелектриках.

Залежність $\varepsilon^*(\omega)$ для поляризованого полікристалічного зразка титанату барію показано на рис. 1.25.

Усі три ділянки дисперсії є у цьому прикладі мають бути описані розмитими резонансними спектрами. На фрагменті показано діаграму $\xi''(\xi')$ для другої ділянки дисперсії (НВЧ дисперсії): ця залежність істотно відрізняється від типових для релаксаторів діаграм, показаних на рис. 1.20–1.22.

Хрестиками показано експериментальний розкид даних.



Рис. 1.25. Частотна залежність ε' і ε" для поляризованого зразка полікристалічного титанату барію; 1, 2 і 3 – три ділянки зниження ε' і максимумів ε"

На радіочастотах (ділянка *1*) дисперсія є зумовлена п'єзоелектричними резонансами, частота і загасання яких визначаються електромеханічними властивостями, геометричною формою, розмірами й акустичними контактами досліджуваного зразка. Зниження є з підвищенням частоти, зумовлене п'єзоелектричним «затисненням» досліджуваних зразків, часто спостерігається під час експериментального дослідження сегнетоелектриків, піроелектриків, електретів та інших твердих діелектриків з вираженою п'єзоактивністю.

Зміну є з частотою в околі п'єзорезонансів можна описувати резонансним дисперсійним рівнянням, однак така дисперсія визначається не тільки фізичними процесами в діелектрику, але й залежить і від контактів досліджуваного зразка із середовищем, і від властивостей цього середовища, а резонансна частота залежить від геометричних розмірів і форми зразка.

У полікристалічних зразках, типові частотні характеристики яких показано на рис. 1.25, необхідність використання багатоосциляторної моделі очевидна: за деяких умов множина максимумів ε' і ε'' може злитися в суцільний спектр, тому від суми осциляторів можна перейти до їх розподілу.

Ділянка 2 характеризує НВЧ дисперсію є у титанаті барію. Така дисперсія спостерігається у всіх полідоменних сегнетоелектриках цього типу. Резонансний характер НВЧ дисперсії в сегнетоелектриках передбачив Ч. Кіттель. Явний резонанс, однак, важко спостерігати саме через розмитість спектра. Сегнетокераміка складається з безлічі кристалітів, а кожен кристаліт містить деяку кількість доменів (домени можуть навіть перетинати межі кристалітів). Під час НВЧ дисперсії «виключається» значний внесок у діелектричну проникність, зумовлений високою поляризованістю доменних стінок. Різниця власних частот осциляторів, які описують дисперсію доменної поляризації, може бути досить великою через різноманітність електричних і механічних умов у різних мікроділянках досліджуваних зразків. Тому НВЧ спектр $\varepsilon^*(\omega)$ можна цілком обгрунтовано виразити розподілом частот еквівалентних осциляторів, що характеризують резонансну поляризацію доменних стінок.

Нарешті ділянка 3 на рис. 1.25 знову є розмитим резонансним спектром, але вже на досить великих частотах – у далекій інфрачервоній частині спектра. У цьому разі розмитість спектра зумовлюється полідоменною структурою зразків. У ділянці інфрачервоної дисперсії для титанату барію за температури 300 К дисперсійна частота дорівнює близько $2 \cdot 10^{12} \Gamma \mu$, а відносний коефіцієнт загасання $\Gamma \approx 2,5$. Під час дослідження полідоменного зразка можна отримати тільки деяку середню частоту, а загасання, визначене за шириною спектра, буде завищеним. Справді, у кожному домені ВаТіО₃ діелектрична проникність анізотропна: $\varepsilon_c = 80$ і $\varepsilon_a = 2000$. Тому до початку інфрачервоної дисперсії середня діелектрична проникність становить близько 500.

Зі співвідношення Лідейна–Сакса–Теллера випливає, що частоти інфрачервоних резонансів, на яких відбувається «вимикання» основних внесків інфрачервоної поляризації в є_с і є_а, мають значно відрізнятися. Дослідження однодоменних кристалів свідчать, що ці частоти становлять v_c = 5,6·10¹² Гц і v_a = 0,4·10¹² Гц. Під час дослідження інфрачервоних спектрів полідоменних зразків, що містять безліч хаотично орієнтованих доменів, вони виявляються розмитими в інтервалі частот v_a – v_c.

Для опису таких спектрів природно використовувати модель неперервного розподілу осциляторів, що мають різну частоту в межах дисперсійних частот діелектричного еліпсоїда обертання з головними осями ε_c і ε_a . Через розмитість резонансного спектра дисперсії є вигляд частотних залежностей є' і є" змінюється приблизно так само, як і у випадку підвищення загасання одного осцилятора: зменшується або зовсім зникає максимум є'(ω) на початку області дисперсії, знижується і розширюється максимум є"(ω), але мінімум є'(ω) у високочастотній області спектра зберігається (рис. 1.24).

Модель рівномірно розподілених осциляторів. Для отримання дисперсійного рівняння, що описує *розмитий* резонансний спектр $\varepsilon^*(\omega)$, вводиться безрозмірна функція розподілу осциляторів – у такий же спосіб, як і в разі розподілу релаксаторів.

Крім інтегрального рівняння для $\varepsilon^*(\omega)$, подібним чином вибирають й умову нормування функції розподілу $y(\Omega)$:

$$\varepsilon^{*}(\varepsilon) = \int_{0}^{\infty} \frac{y(\Omega)\Omega d\Omega}{\Omega^{2} - \omega^{2} + i\Gamma\omega\Omega};$$

$$\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty} = \int_{0}^{\infty} y(\Omega) \frac{d\Omega}{\Omega}.$$
(1.32)

При цьому вважається, що відносне загасання Г усіх осциляторів однакове.

У зв'язку з розглянутими вище прикладами розмитих резонансних спектрів можна припустити, що дисперсійні осцилятори розподілені рівномірно, тобто $y(\Omega) = \text{const} y$ деякому інтервалі частот від Ω_1 до Ω_2 з параметром розподілу $a = \Omega_2/\Omega_1$. Цей випадок фактично є підсумовуванням унесків багатьох однакових осциляторів, частоти яких рівномірно розподілені від Ω_1 до Ω_2 . Поза цим інтервалом $y(\Omega) = 0$.

Очевидно, що така модель розмитого резонансного спектра є найпростішою, однак і вона дозволяє цілком задовільно описувати різні випадки розмитих резонансних спектрів.

Наведемо результати обчислень за припущення про такий рівномірний розподіл осциляторів.

3 нормувального інтеграла отримуємо

$$y(\Omega) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\ln a}, \qquad (1.33)$$

а для визначення $\varepsilon'(\omega)$ і $\varepsilon''(\omega)$ маємо такі інтеграли:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{\ln a} \int_{\Omega_{1}}^{a\Omega_{2}} \frac{\left(\Omega^{2} - \omega^{2}\right)\Omega d\Omega}{\left(\Omega^{2} - \omega^{2}\right)^{2} + \Gamma^{2}\omega^{2}\Omega^{2}};$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{\ln a} \int_{\Omega_{1}}^{a\Omega_{2}} \frac{\Gamma\omega\Omega d\Omega}{\left(\Omega^{2} - \omega^{2}\right)^{2} + \Gamma^{2}\omega^{2}\Omega^{2}}.$$
(1.34)

Ці інтеграли обчислюються методом Ерміта–Остроградського, причому отримані після інтегрування вирази для $\varepsilon'(\omega)$ і $\varepsilon''(\omega)$ зводяться до формули одиночного осцилятора, якщо покласти параметр розподілу a = 1.

Якщо перейти до нормованих змінних $\xi'(x)$ і $\xi''(x)$, де $x = \omega/\Omega$, то результати обчислення інтегралів приводять до досить громіздких виразів. Дослідження їх на екстремум показує, що максимум і мінімум дійсної частини нормованої проникності $\xi'(x)$ спостерігаються за відносних частот x_1 і x_2 відповідно:

$$x_{1,2}^{2} = \frac{1}{2} \left(1 + a^{2} \mp \sqrt{\left(1 - a^{2}\right)^{2} + 4a^{2}\Gamma^{2}} \right).$$

Якщо a = 1 (без розподілу), ці екстремуми, як і очікується, відповідають екстремумам рівняння (1.31): $x_{2,1}^2 = 1 \pm \Gamma$. Різниця $x_2 - x_1$, що характеризує ширину розмитого спектра, у випадку розподілу осциляторів залежить не стільки від їх загасання Γ , скільки від параметра розподілу a.

Частота, за якої спостерігається максимум $\xi''(x)$, також може бути знайдена аналітично з дисперсійних рівнянь. На рис. 1.26, *a*, *б* показано приклад частотної залежності нормованих параметрів $\xi'(x)$ і $\xi''(x)$ для рівномірно розподілених осциляторів. Видно, як у міру збільшення ширини розподілу *a* спектр розширюється, а максимальне поглинання знижується з істотним розширенням цього максимуму.

Дотичні до діаграм мають однаковий нахил у точці $\xi' = 0$, їх нахил не залежить від параметра розподілу *a*, а залежить тільки від Г. Таке ж явище спостерігалося й у простому випадку зростання Г в одноосциляторній моделі (див. рис. 1.23), але з тією істотною різницею, що величина ξ''_{max} у випадку одного осцилятора із загасанням не може бути меншою ніж 0,5. Тому необхідна рекомендація, як розділити вплив параметра розподілу *a* і загасання осцилятора Г на ширину спектра.



Рис. 1.26. Модель розподілених осциляторів за різних параметрів розподілу *a* = 1,5 ... 5:
 a, *б* — частотні залежності ξ' і ξ", якщо Γ = 0,5;
 в — діаграма ξ"(ξ'), якщо Γ = 0,5

Аналітичний розгляд цього питання показує, що похідна $d\xi''/d\xi'$ у точці $\xi' = 0$ не залежить від параметра *a*, але визначається тільки величиною Г.

Справді, з рис. 1.26, б випливає, що *дотичні до діаграм* $\xi''(\xi') y$ *точці* $\xi' = 0$ *мають однаковий нахил за різних параметрів а*. Нахил дотичної тим більший, чим більший Г, що і забезпечує спосіб графічного визначення величини Г з діаграми $\xi''(\xi')$.

Після такого визначення Γ за величиною ξ''_{max} можна знайти параметр розподілу *а*.

Експериментальний діелектричний спектр титанату барію за температури 300 К, а також діаграму $\varepsilon''(\varepsilon')$ для описання мікрохвильової дисперсії ε показано на рис. 1.25.

Використовуючи викладений вище спосіб визначення *a* і Γ для опису цієї явно розмитої дисперсії є, можна довести, що частотні залежності є'(v) і є''(v) на ділянці 2 (рис. 1.25) відповідають теоретичному розрахунку за припущення $\Omega_1 = 4 \Gamma \Gamma \mu$, a = 2 і $\Gamma = 1$.

1.5.4. Нормальний розподіл релаксаторів і осциляторів

Розмиті спектри дисперсії є можуть виникати з різних фізичних причин. Очевидним є випадок, коли в діелектрику є полярні групи, які характеризуються *різним часом* дебаївської релаксації (або різною резонансною частотою – у разі моделі Лоренца).

Однак розширення (розмитість) дисперсійного спектра в разі релаксаційної поляризації може відбуватися також унаслідок *взаємодії* частинок.

Величина потенціального бар'єра, який частинка повинна подолати під час релаксації, у разі взаємодії із сусідніми частинками може мати кілька значень, що залежать від стану сусідніх частинок. Оскільки час релаксації залежить від висоти цього потенціального бар'єра, то й очікується, що час релаксації τ може мати кілька значень з різною ймовірністю.

Припущення про нормальний (гауссівський) розподіл часу релаксації є найбільш природним для врахування **флуктуаційних** *відхилень* власної частоти релаксаторів (або осциляторів) від деякої середньої частоти $\Omega_0 = \tau^{-1}$. Причиною розподілу часів релаксації може бути, наприклад, відхилення величини потенціального бар'єра від середнього значення U_0 .

Оскільки $\Omega \sim \exp(-U/k_{\rm b}T)$, то припущення про нормальний закон розподілу *висоти* потенціального бар'єра релаксаторів повинне привести до гауссівського закону розподілу *логарифма частоти*:

$$y(\Omega): \exp\left[-\ln^2\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)/\sigma^2\right],$$
 (1.35)

де значення Ω₀ визначається середнім бар'єром U₀; σ – параметр нормального розподілу (півширина гауссівського «дзвона»).

Причини розподілу дисперсійних осциляторів у неоднорідних діелектриках очевидні. Але й у таких монокристалах, які характеризуються значним ангармонізмом коливань кристалічної гратки (сегнетоелектриках) також можливий флуктуаційний розподіл потенціальних бар'єрів, які долаються зарядженими частинками під час їх руху в полі ангармонічного потенціалу.

Модель нормального розподілу релаксаторів. Підставляючи функцію розподілу (1.35) у загальні вирази (1.31) і нормуючи є^{*} на величину діелектричного внеску, маємо:

$$\xi'(\omega) = \frac{\int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{\Omega d\Omega}{\Omega^{2} + \omega^{2}}}{\int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{d\Omega}{\Omega}};$$

$$\xi''(\omega) = \frac{\omega \int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{d\Omega}{\Omega^{2} + \omega^{2}}}{\int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{d\Omega}{\Omega}}.$$
(1.36)

Виконавши заміну змінних $\ln(\Omega/\Omega_0) = z$ і позначивши $x = \omega/\Omega_0$, після інтегрування отримаємо:

$$\xi'(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(2z - z^2/\sigma^2)dz}{x^2 + \exp(2z)};$$

$$\xi''(x) = \frac{x}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(z - z^2/\sigma^2)dz}{x^2 + \exp(2z)}.$$
(1.37)

Результати обчислень ξ' і ξ'' за цими формулами (1.37) для значень гауссівського параметра розподілу $\sigma = 0,1...10$ показано на рис. 1.27.

В окремих випадках (великих і малих значень σ) отримані вирази можна апроксимувати простішими формулами, які дозволяють спростити розрахунки й аналітично досліджувати $\xi'(x)$ і $\xi''(x)$ у всьому діапазоні частот.

Нормальний розподіл дисперсійних осциляторів можна розглянути аналогічним способом. Використовуючи функцію розподілу (1.35) і відповідні інтегральні вирази, після нормування дістаємо:

$$\xi'(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\left(e^{2\sigma t} - x^{2}\right)e^{2\sigma t - t^{2}}dt}{\left(e^{2\sigma t} - x^{2}\right)^{2} + \Gamma^{2}x^{2}e^{2\sigma t}};$$

$$\xi''(x) = \frac{x\Gamma}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{3\sigma t - t^{2}}dt}{\left(e^{2\sigma t} - x^{2}\right)^{2} + \Gamma^{2}x^{2}e^{2\sigma t}}.$$
 (1.38)



Рис. 1.27. Нормальний розподіл релаксаторів: *a* – графіки функції Гаусса; *б* – діаграма ξ"(ξ') для різних значень параметра розподілу σ; *в*, *г* – залежності ξ' і ξ" від *x* = ω/Ω₀

Обчислення за різних величин параметра σ і загасання Γ були виконані за допомогою ЕОМ. Деякі результати обчислень показано на рис. 1.28. За аналогією з нормальним розподілом релаксаторів за значень $\sigma^2 < 1$ інтеграли можна розкласти у ряд, який швидко збігається, а отриманий таким чином аналітичний вираз можна використовувати для розрахунків у разі «вузького» розподілу осциляторів. Але ці вирази є громіздкими і тут не наводяться: гауссівський розподіл зручно моделювати *рівномірним* розподілом.

При цьому, як видно з рис. 1.28, *a*, дзвіноподібна функція Гаусса замінюється прямокутником $\Omega_1 - \Omega_2$, причому параметри розподілу σ і *a* можна легко пов'язати один з одним.



Рис. 1.28. Нормальний розподіл осциляторів: *a* – гауссівська функція розподілу і її моделювання прямокутником; *б* – діаграма ξ"(ξ') і частотна залежність ξ' і ξ", якщо Γ = 1, і за різного параметра розподілу σ

1.5.5. Порівняння дисперсійних моделей релаксатора і осцилятора

Значний інтерес і водночас найбільшу складність становить випадок, коли експериментальна залежність $\varepsilon^*(\omega)$ описується рівнянням дисперсійного осцилятора з великим загасанням ($\Gamma > 1$). Це явище часто спостерігається під час дослідження як сегнетоелектриків, так і полярних полімерів.

У цьому випадку в межах похибки вимірювань може виникнути невизначеність у виборі моделі дисперсії: дисперсійної формули Дебая або Лоренца; крім того, можуть бути підстави для припущення про розподіл дисперсійних осциляторів.

Залежність основних параметрів дисперсійного спектра від величини відносного загасання показано на рис. 1.29.



Рис. 1.29. Вплив відносного загасання Г моделі дисперсійного осцилятора на максимум (ξ["]_{max}) і мінімум (ξ[']_{min}) нормованого значення проникності, відношення дебаївської частоти (ξ["]_{max}) до осциляторної частоти v₀ і на відношення ширини спектра Δν до частоти максимуму поглинання ξ["]_{max}

Досліджується нормована (на величину діелектричного внеску) максимальна величина втрат; нормована величина мінімуму ξ'_{min} в околі дисперсії; ширина спектра як відносна ширина ділянки поглинання $\Delta\omega/\omega$); відношення частоти дисперсії $\omega_{\rm d}$ до частоти модельного осцилятора ω_0 (частота дисперсії відповідає максимуму поглинання ξ''_{max}).

З наведених даних видно, що в міру зростання загасання величина ξ''_{max} зменшується і наближається до дебаївського значення $\xi''_{max} = 0.5$.

Видно, що в разі загасання $\Gamma > 4$ і відносної похибки вимірювань діелектричних втрат 10 % за величиною ξ''_{max} уже не можна визначити, яким рівнянням – Дебая (релаксаційним) або Лоренца (осциляторним) – слід описувати експериментальні дані про дисперсію. Якщо ж похибка вимірювань є" досягає 20 %, то різниця значень максимуму поглинання дисперсійного осцилятора або релаксатора стає непомітною уже за $\Gamma > 2,5$.

Ширина спектра зростає пропорційно величині загасання лише якщо $\Gamma < 2$, потім залежність $\Delta \omega / \omega$ від Γ стає більш пологою, тому

за великих Г змінюється мало, наближаючись до ширини дебаївського спектра, що дорівнює $2\sqrt{3} \approx 3,5$. Якщо похибка вимірювань утрат становить близько 10 %, розбіжність між осциляторною та релаксаційною формулами дисперсії діелектричної проникності можна помітити за параметром ширини $\Delta\omega/\omega$ уже, коли $\Gamma < 3$.

Характерною особливістю частотної залежності є за великого загасання модельного осцилятора є наявність у ділянці дисперсії мінімуму: $\xi'_{min} = [\Gamma(\Gamma+2)]^{-1}$. З рис. 1.29 видно, що залежність $\xi'_{min}(\Gamma)$ істотно змінюється в діапазоні великих значень Г. Похибка вимірювань є' істотно менша, ніж похибка визначення є": резонансні методи вимірювань, які переважно використовуються в діапазоні НВЧ, дозволяють визначати є' з похибкою близько 2 %, що дозволяє зробити висновок про можливість опису дисперсії є моделлю дисперсійного осцилятора навіть за величини $\Gamma \approx 6$.

Розбіжність між осциляторною частотою ω_0 і частотою дисперсії ω_{d} , яка визначається за максимумом поглинання ξ''_{max} , показано на рис. 1.29. Ці частоти майже однакові лише у разі малих загасань. Спроба використовувати ξ''_{max} для визначення частоти модельного осцилятора ω_0 має сенс для дослідження інфрачервоних спектрів, звичайних іонних кристалів, але у випадку досліджень сегнетоелектриків призводить до помилок. Справді, уже за $\Gamma = 2 - 4$ осциляторна частота у два-три рази перевищує частоту, за якої спостерігається максимум поглинання.

Незалежним від величини $\Gamma \epsilon$ положення максимуму ефективної провідності, що використовується для визначення частоти ω_0 та величини Γ за розбіжністю ω_0 і ω_{α} (рис. 1.29). Цей спосіб можна застосовувати, якщо величина загасання $\Gamma < 5$, у противному випадку зміна ω_{α}/ω_0 зі збільшенням загасання стає надто «пологою», і якщо $\Gamma \to \infty$, це відношення прямує до 0,1.

Оскільки за великого загасання осцилятора залежність $\varepsilon^*(\omega)$ стає близькою до релаксаційної, варто дослідити, чи можна знайти єдиний підхід до визначення механізму дисперсії ε^* , що включає і резонанс, і релаксацію.

Звертаючись за аналогією до добре розробленої проблеми про резонансне поглинання *у газах*, слід відзначити три основні механізми розширення спектральної лінії, тобто три механізми загасання:

- випромінювання (Γ ~ λ₀⁻¹);
 ефект Доплера (Γ ~ T^{1/2});
- зіткнення частинок ($\Gamma \sim \lambda_0 T^{1/2}$).

У випадку порівняно довгих хвиль, високої температури і конденсованого середовища (твердий діелектрик) найважливішим з наведених механізмів є зіткнення.

Наприклад, А. Хіпел розглянув випадок переходу резонансного спектра в релаксаційний за рахунок збільшення тиску газу – коли частота зіткнень перевищує частоту обертання ротатора (гантелеподібної молекули).

Щільність твердого діелектрика відповідає густині сильно стиснутого газу, причому велика частота зіткнень перешкоджає утворенню дискретних квантових станів. У результаті невизначеність енергетичного стану стає рівною $\Delta E = hv$, тобто невизначеність має порядок величини енергії кванта. Резонансний стан при цьому зникає, і спектральна лінія розширюється у неперервний спектр, тобто осцилятор стає «перегальмованим».

Теорію, що поєднує модель осцилятора і релаксатора, розвинуто в працях Л. Ван Флека і Г. Фреліха. Розроблено в сутності модель ротатора в стані безперервних зіткнень – ротатора, що перебуває в «грузлому середовищі». Було показано, що дисперсійна формула Дебая недосконала в діапазоні високих частот (вищих від частоти дисперсії).

Виправлення формули Дебая, що називається іноді «інерційною корекцією», приводить по суті до дисперсійного рівняння «перегальмованого» осцилятора.

1.6. Дисперсія ефективної діелектричної проникності

У полярних кристалах – п'езоелектриках і піроелектриках – на порівняно низьких частотах до «фундаментальної» діелектричної проникності, зумовленої мікроскопічними процесами поляризації (іонної, електронної, дипольної), додається «діелектричний внесок», пов'язаний з електромеханічною єем або електротепловою єет реакцією всього досліджуваного зразка як цілого. Цей вплив на властивості діелектриків інколи зберігається й у мікрохвильовому діапазоні – у вигляді підвищення діелектричних утрат у речовинах, що містять у своїй структурі полярну фазу.

П'єзоелектричний діелектричний внесок ε_{em} . Індукована електричним полем *E* поляризація *P* характеризується індукцією: $D = \varepsilon_0 \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P$, де ε_0 – електрична стала (у системі СІ), і ε – діелектрична проникність. У п'езоелектрику, що вільно деформується, необхідно враховувати п'езоефект: P = -ex, де e - п'єзомодуль; x - механічна деформація:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E + ex. \tag{1.39}$$

Тим же п'єзомодулем е характеризується і електропружний внесок у механічне напруження X: до закону Гука, поданому у вигляді X = cx (c – стала пружності), додається обернений *n'єзоефект* X = -eE у такий спосіб:

$$X = cx - eE. \tag{1.40}$$

Умовою вільної деформації п'єзоелектрика в електричному полі є відсутність у ньому механічних деформацій (X = 0), внаслідок чого з рівняння (1.40) випливає:

$$x = eE/c$$
.

Підставивши цей вираз в рівняння (1.39), отримаємо:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E + \left(\frac{e^2}{c}\right) E = \left(\varepsilon_0 \varepsilon + \frac{e^2}{c}\right) E.$$
 (1.41)

Як видно з виразу (1.41) і рис. 1.30, п'єзоелектрична реакція підвищує електричну індукцію. У закріпленому (затиснутому) кристалі, у якому п'єзодеформації неможливі (x = 0), поле E_1 індукує $D_1 = \varepsilon_0 \varepsilon^x E$.

У вільному кристалі (X = 0) у такому же полі E_1 індукція більша – вона становить $D_2 = \varepsilon_0 \varepsilon^X E$.

П'єзореакція є додатковим механізмом електричної поляризації, тому що імітує відповідний внесок у діелектричну проникність.

Якщо п'єзоелектрик є механічно затиснутим, то $\varepsilon = \varepsilon^x$, а якщо він вільний, то $\varepsilon = \varepsilon^x$. З рівняння (1.41) випливає співвідношення між ε^x і ε^x :

$$\varepsilon^{X} = \varepsilon^{x} + e^{2} / \varepsilon_{0} . \qquad (1.42)$$

На *низькій частоті* вимірюють ε^X , оскільки п'єзореакція у зразку встигає вільно (X = 0) встановлюватися і робить свій внесок у діелектричну проникність.



Рис. 1.30. Електрична індукція D залежно від поля E для вільного (X = 0) і затиснутого (x = 0) п'єзоелектриків

На *надвисокій частот*, набагато вищій від частоти п'єзорезонансів, коли через власну механічну інерцію досліджуваного зразка його п'єзодеформація в зовнішньому полі неможлива (x = 0), визначають ε^x . Порівняння діелектричних проникностей вільних і затиснутих п'єзоактивних кристалів показано на рис. 1.31, a, δ – на прикладі найбільш відомих і добре вивчених сегнетоелектриків.

У кристалах сегнетової солі п'єзоефект спостерігається у всьому дослідженому інтервалі температур. Усюди в інтервалі досліджень $\varepsilon_{11}^X > \varepsilon_{11}^x$. В околі сегнетоелектричних точок Кюрі ефект впливу п'єзозатиску особливо великий: $\varepsilon^{X}/\varepsilon^x \approx 50$. У титанаті барію вище від точки Кюрі в кубічній (центросиметричній) фазі $\varepsilon^X = \varepsilon^x = \varepsilon$, оскільки п'єзоефекту немає. Нижче від точки Кюрі $T_{\rm K} = 120$ °C в однодоменному (поляризованому) кристалі ВаТіО₃ $\varepsilon_{11}^X > \varepsilon_{11}^x$ і $\varepsilon_{33}^X > \varepsilon_{33}^x$, причому поблизу кімнатних температур їх відношення дорівнює приблизно 2. Для поляризованої сегнетоп'єзокераміки це відношення $\varepsilon^X/\varepsilon^x < 2$.

Електрокалоричний діелектричний внесок ε_{er} . Розбіжність між діелектричною проникністю ε^{T} , вимірюваною в *ізотермічних* умовах (T = const, коли за півперіод змінної напруги полярний діелектрик цілком встигає обмінюватися енергією з навколишнім середовищем), і діелектричною проникністю ε^{S} , виміряною в *адіабатичних* умовах (за сталої ентропії S = const, тобто коли не відбувається теплообміну).



Рис. 1.31. Температурна залежність діелектричної проникності вільних (за частоти 10³ Гц) і затиснутих (за частоти 10¹⁰ Гц) кристалів: *a* – сегнетової солі; *б* – титанату барію

Різниця $\varepsilon^{T} - \varepsilon^{S} = \varepsilon_{er}$ може виявитися істотною за умови великого значення є і сильної зміни є з підвищенням температури (як, наприклад, поблизу сегнетоелектричного фазового переходу).

Розрахунок ε_{er} можна виконати на підставі термодинамічного опису явища електричної поляризації. Термодинаміка, будучи феноменологічною теорією, дозволяє описати процеси поляризації діелектриків з енергетичного погляду. При цьому діелектрик розглядається як термодинамічна система, рівноважний стан якої змінюється в зовнішньому електричному полі та під дією інших впливів. Методи термодинаміки використовуються у фізиці діелектриків і особливо важливі для опису фазових переходів. У цьому розділі розглядаються лише найзагальніші енергетичні співвідношення, що характеризують поляризований діелектрик. Термодинамічний *процес* є зміною стану системи. Термодинамічний *стан* визначається сукупністю всіх термодинамічних параметрів і характеризується внутрішньою енергією системи. *Теплота* – це енергія, що поглинається системою з підвищенням температури, якщо при цьому не виконується робота. Основними термодинамічними функціями, що описують стан *поляризованого diелектрика*, є вільна енергія *A*, внутрішня енергія *U* і ентропія *S*. Термодинамічними *параметрами* (незалежними змінними), як правило, вибираються температура *T* і напруженість електричного поля *E*, що дозволяє якнайкраще характеризувати діелектричну проникність $\varepsilon(T)$. За такого вибору параметрів вважається, що об'єм діелектрика підтримується сталим. Отже, не враховується ні температурне розширення (або стиск) діелектрика, ні електрострикція. Хоча обидва ці ефекти малі, це обмеження варто враховувати для використання отриманих нижче енергетичних співвідношень.

Перший закон термодинаміки (закон збереження енергії) для процесу поляризації діелектрика:

$$dU = dQ + EdD, \qquad (1.43)$$

де dU – зміна внутрішньої енергії одиничного об'єму діелектрика; dQ – зміна теплоти.

Співвідношення (1.43) означає, що збільшення енергії dU у термодинамічному процесі, під час якого змінюється поле E або температура T (або обидва параметри одночасно), дорівнює теплоті dQ, отриманій діелектриком, і роботі EdD, що виконується електричним полем у процесі поляризації діелектрика. Це співвідношення випливає з відомої формули для густини електричної енергії.

Вільна енергія *А* характеризує ту максимальну роботу, яку система може виконати за постійної температури, і визначається виразом

$$A = U - TS . \tag{1.44}$$

Визначаючи зміну ентропії відповідно до *другого* закону термодинаміки як dS = dQ/T, виразимо dS відповідно до параметрів E і T. Однак замість E слід вибрати незалежною змінною E^2 , оскільки енергія є квадратичною функцією напруженості поля:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial (E^2)}d(E^2).$$
(1.45)

Тут важливо, що ентропія оборотних термодинамічних процесів є повним диференціалом. Це означає, що для оборотного процесу значення інтеграла від dS не залежить від шляху інтегрування, а визначається лише *межами інтегрування*, тобто початковим і кінцевим станами системи в термодинамічному процесі. Оскільки dS – повний диференціал, то для отримання диференціальних рівнянь для внутрішньої енергії в зручному для інтегрування вигляді використовують таку його властивість:

$$dS = M(T, E^{2})d(E^{2}) + N(T, E^{2})dT;$$

$$\frac{\partial N}{\partial (E^{2})} = \frac{\partial M}{\partial T}.$$
(1.46)

Далі обчислюють термодинамічні функції поляризованого діелектрика для двох випадків: $\varepsilon = \text{const}$ і $\varepsilon = \varepsilon(T)$.

1. ε = const. Зміна індукції, що входить у закон збереження енергії (1.43) з урахуванням того, що $D = \varepsilon_0 \varepsilon E$, дорівнює:

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E d\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon dE .$$

Переходячи до змінної E^2 і використовуючи співвідношення $d(E^2) = 2EdE$, отримують

$$dD = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d\left(E^2\right).$$

Підставляючи цей вираз у рівняння (1.45) і з огляду на залежність внутрішньої енергії від обраних змінних T і E^2 , дістають:

$$dU = dQ + \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon d\left(E^2\right) = \frac{\partial U}{\partial E^2}d\left(E^2\right) + \frac{\partial U}{\partial T}dT$$

З правої частини цієї рівності визнають dQ, потім знаходять

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial \left(E^2 \right)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) d\left(E^2 \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$
(1.47)

Відповідно до властивості повного диференціала (1.46)

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial (E^2)\partial T} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial (E^2)}$$

отримують диференціальне рівняння для внутрішньої енергії:

$$\frac{\partial U}{\partial \left(E^2\right)} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \,. \tag{1.48}$$

Після інтегрування дістають формулу, що виражає зміну внутрішньої енергії під час поляризації діелектрика зі сталою діелектричною проникністю:

$$U = U_0(T) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2.$$
(1.49)

3 виразів (1.47) – (1.49) випливає $\partial S / \partial (E^2) = 0$. Тому:

$$S = S_0(T);$$

$$A = A_0(T) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2.$$
(1.50)

Отже, під час поляризації діелектрика з $\varepsilon = \text{const}$ ентропія не змінюється, а зміна внутрішньої енергії, так само як і зміна вільної енергії, дорівнює $\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon E^2$.

2. $\varepsilon = \varepsilon(T)$. Це випадок, коли $\varepsilon = \varepsilon(T)$, але діелектрик лінійний. Зміна індукції

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d\left(E^2\right) + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT . \qquad (1.51)$$

Якщо підставити рівняння (1.51) у вираз (1.43), тоді

$$dU = dQ + \frac{1}{2}\varepsilon_{0}\varepsilon d\left(E^{2}\right) + \varepsilon_{0}E^{2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}dT = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial\left(E^{2}\right)}d\left(E^{2}\right). \quad (1.52)$$

Визначивши dQ з рівняння (1.52), отримують

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) d(E^2) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \varepsilon_0 E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) dT.$$

Щоб отримати диференціальне рівняння для зміни енергії, використовують властивість повного диференціала *dS*. Після перетворень:

$$\frac{\partial U}{\partial (E^2)} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon + \frac{1}{2} \varepsilon_0 T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}.$$
 (1.53)

Інтегрування диференціального рівняння (1.53) приводить до такого виразу для внутрішньої енергії:

$$U = U_0(T) + \frac{1}{2}\varepsilon_0\left(\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)E^2.$$
(1.54)

Після інтегрування дістають:

$$\frac{\partial S}{\partial (E^2)} = \frac{\varepsilon_0}{2T} \left(T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right);$$

$$S = S_0 \left(T \right) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} E^2.$$
(1.55)

Тепер вільна енергія

$$A = A_0(T) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2.$$
(1.56)

Отримані співвідношення для U, S і A істотно відрізняються від виразів (1.49) і (1.50), що характеризують діелектрик зі сталою величиною ε . Зокрема, з порівняння цих виразів стає зрозумілим, що відома формула $\frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2$ характеризує саме зміну *вільної енергії* діелектрика в електричному полі, а не зміну його *внутрішньої енергії*.

Отримані енергетичні співвідношення використовують для аналізу багатьох властивостей діелектриків, пов'язаних із процесами поляризації. Зокрема, з виразів (1.54)–(1.56) можна встановити, чи впливає характер термодинамічного процесу встановлення поляризованого стану на величину діелектричної проникності.

Якщо процес поляризації вважати *ізотермічним* ($\delta T = 0$), то внутрішня енергія поляризації відповідно до рівняння (1.54) дорівнює $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2$ і температурна залежність $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2$ не враховується під час визначення енергії поляризації. На практиці, однак, ізотермічний процес важко провести, оскільки він можливий лише за дуже повільної зміни електричного поля і якісного контакту досліджуваного діелектрика з навколишнім середовищем («термостатом»), що справедливо лише в діапазоні інфранизьких частот і тільки для тонкоплівкових зразків, нанесених на металеву основу. В інших випадках не буде задоволена основна вимога ізотермічного процесу – встановлення на всіх його стадіях теплової рівноваги діелектрика з термостатом. Такі дослідження важко забезпечити на практиці.

Дослідження діелектриків зазвичай проводяться в *адіабатичних* умовах ($\delta S = 0$), коли за час зміни електричної напруги теплова рівновага діелектрика з навколишнім середовищем установитися не встигає. Уже на частоті 50 Гц поле змінюється 100 разів за секунду, а діелектрики до того ж мають низьку теплопровідність, що утрудняє їх теплообмін з навколишнім середовищем. Отже, у більшості реальних випадків енергія поляризації діелектриків описується співвідношеннями (1.54)–(1.56).

Тому і можлива розбіжність між діелектричною проникністю ε^T , визначеною під час ізотермічного процесу ($\delta T = 0$), і проникністю ε^S , знайденою під час адіабатичного процесу ($\delta S = 0$). Аналітичне визначення зв'язку між ε^T і ε^S важливе як для пояснення частотної залежності є в діапазоні інфранизьких частот, так і для теоретичних розрахунків. У *теорії* передбачається саме ізотермічний процес і розраховується ε^T , тому для порівняння теоретичних даних з *експериментальними* необхідно виконати додатковий розрахунок і перейти до адіабатичних значень ε^S .

Використовуючи вирази (1.54) і (1.55) і переходячи до нових термодинамічних параметрів T і S (замість T і E), можна вивести формулу, що зв'язує ε^{T} і ε^{S} :

$$\frac{\varepsilon^{T}-\varepsilon^{S}}{\left(\varepsilon^{T}-1\right)\left(\varepsilon^{S}-1\right)}=\frac{\varepsilon_{0}T}{C_{P}}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P}^{2},$$

де C – питома теплоємність, а індекс P означає, що як теплоємність, так і похідна $\partial E/\partial T$ визначаються за умови сталості величини поляризованості.

З виразу видно, що ізотермічна діелектрична проникність завжди більша, ніж адіабатична: $\varepsilon^T > \varepsilon^S$. Ця різниця здебільшого невелика і нею можна знехтувати. Проте у піроелектриках і особливо в сегнетоелектриках поблизу фазового переходу вона може сягати 10... 50 %, тому її необхідно враховувати.

Продовжимо розглядати наслідки з виведених виразів для U, A і S. Зміна вільної енергії під час поляризації не залежить від зміни $\varepsilon(T)$ і для лінійного діелектрика завжди дорівнює $\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon E^2$. Однак температурна залежність ε істотно позначається на зміні ентропії. Якщо є діелектрика збільшується під час нагрівання, тобто $TK\varepsilon > 0$, то зміна ентропії S - S(T) при поляризації, як випливає з (1.55), повинна бути додатною. Таким чином, не обговорюючи деталей процесів, що відбуваються в діелектрику, тільки із загальних термодинамічних міркувань можна зробити висновок, що у діелектрику з величиною $TK\varepsilon > 0$ в електричному полі відбуваються фізичні явища, які знижують ступінь упорядкування молекулярної або атомної структури. Навпаки, якщо у діелектрику $TK\varepsilon < 0$, тобто якщо є помітно знижується з нагріванням діелектрика, то зміна ентропії від'ємна. Це означає, що елементарні механізми, що зумовлюють поляризацію, приводять до *упорядкування* молекул (іонів, атомів) діелектрика в разі прикладення зовнішнього електричного поля.

1.7. Резюме

1. Діелектрики можуть мати різну структуру – гази, рідини, аморфні речовини, кристали. З різноманітних фізичних властивостей – теплових, електричних, механічних – у фізиці діелектриків вивчаються головним чином електричні властивості. До діелектриків належать такі речовини, у яких:

- може існувати електростатичне поле;
- провідність за нормальних умов нижча за 10⁻¹⁰ См/м;
- ширина забороненої зони більша (2 ... 3) еВ (для кристалів);

• струми електричного зсуву перевищують струми електропровідності.

2. Вплив на діелектрики різних полів, механічних сил, теплоти й опромінень змінює їх електричні властивості, зумовлюючи багато ефектів, спричинених явищем електричної поляризації. Тому найважливішим з електричних властивостей діелектриків є їх *поляризація*.

3. Найважливіша макроскопічна характеристика діелектриків – *діелектрична проникність* є. У кристалах і текстурах необхідно враховувати, що є_{ії} є симетричним тензором другого рангу, тому внаслідок анізотропії діелектрика значення діелектричної проникності можуть значно відрізнятися в різних напрямках. Цей параметр залежить від багатьох умов. Для нецентросиметричних діелектриків слід розрізняти діелектричну проникність механічно затиснутого і вільного діелектрика. У полярних діелектриках розрізняють також ізотермічну й адіабатичну проникність. 4. Для опису поляризації діелектриків у макроскопічній теорії уводиться вектор поляризованості **P**, що чисельно дорівнює електричному моменту одиничного об'єму діелектрика і напрямлений відповідно до особливостей симетрії діелектрика та напрямку електричного поля в діелектрику **E**. В ізотропному діелектрику вектори **P** і **E** колінеарні.

5. Макроскопічне електричне поле в діелектрику в є раз менше, ніж у вакуумі, оскільки воно створюється тільки «вільним» зарядом на електродах – не скомпенсованим виниклою поляризацією, що зв'язує частину повного електричного заряду. Тому вводиться вектор електричної індукції **D**, що характеризує повний заряд на електродах.

6. Вектори **P**, **D** і **E** пов'язані простим співвідношенням, яке можна отримати в макроскопічній електродинаміці усередненням рівнянь Максвелла за фізично нескінченно малим об'ємом і часовим інтервалом. У результаті можуть бути отримані рівняння Максвелла у речовині. Для більшості діелектриків ці рівняння спрощуються припущенням про те, що в них відносна магнітна проникність $\mu = 1$. З рівнянь Максвелла можна знайти енергію поляризації діелектрика в електричному полі.

7. Індукований електричним полем поляризований стан діелектрика можна описати декількома механізмами пружної, теплової й об'ємнозарядної поляризації, за яких виникає зсув електронів, іонів або диполів.

8. Пружна (деформаційна) поляризація слабко залежить від температури, а також є найменш інерційним видом поляризації, і тому вона зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків.

9. Механізми теплової (релаксаційної) поляризації зумовлені головним чином структурними дефектами діелектриків і приводять до дисперсії є та діелектричних утрат на низьких частотах і радіочастотах.

10. Не всі можливі види поляризації однаково часто трапляються в реальних діелектриках і відіграють однакову роль. Більш того, не можна розглядати різні механізми поляризації зовсім незалежно один від одного – навпаки, розглянуті елементарні механізми можуть впливати один на одного, і лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Проте у багатьох випадках такий аналіз є досить точним наближенням. 11. Діелектричні втрати являють собою ту частину електричної енергії, що переходить у теплоту. Для кількісного опису діелектричних втрат використовуються такі параметри: тангенс кута діелектричних втрат tg δ , коефіцієнт втрат ε tg δ i питома потужність утрат *p*.

12. Частотна і температурна залежність діелектричних втрат визначається особливостями фізичних механізмів, що зумовлюють дисипацію електричної енергії в діелектрику. Основними з цих механізмів є провідність та запізнювання теплової поляризації.

13. Частотну залежність діелектричного поглинання зручно описувати комплексною діелектричною проникністю $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Запізнювання поляризації приводить не тільки до частотного максимуму втрат, але й до дисперсії ε^* . У випадку теплової поляризації частотна залежність ε^* описується релаксаційним рівнянням Дебая, а для пружної поляризації – резонансним рівнянням дисперсії Друде–Лоренца.

14. Дисперсія діелектричної проникності – взаємозумовлена зміна дійсної та уявної частин ε^* у разі зміни частоти. Основною властивістю дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$ є виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, які повинні задовольняти будь-яке дисперсійне рівняння.

15. У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках у діелектриках зазвичай спостерігається кілька ділянок дисперсії ε^{*}(ω), які утворюють *діелектричний спектр*.

16. Релаксаційна дисперсія характеризується поступовим зниженням ε' з підвищенням частоти для всього спектра (тобто $\partial \varepsilon' / \partial \omega < 0$). Розмиті релаксаційні спектри можна описати різними емпіричними формулами, а також моделлю нормально розподілених релаксаторів.

17. Резонансна дисперсія має ділянки (або ділянку) спектра, на яких $\partial \varepsilon' / \partial \omega > 0$. Розширення резонансного спектра може спричинятися як зростанням загасання модельного осцилятора (що описує дисперсію), так і розподілом осциляторів у діапазоні частот.



МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЕЛЕКТРИКІВ НА МІКРОХВИЛЯХ

2.1. Загальна характеристика методів вимірювання діелектричної проникності та втрат у діапазоні надвисоких частот

Опроволять страна в найвідоміших книжок про вимірювання діелектриків була видана фон Хіппелем у 1954 р. Відтоді було опубліковано сотні статей, оглядів і книжок. Однак і тепер читачеві не завжди просто визначити метод, найбільш прийнятний для дослідження певного матеріалу у заданому діапазоні частот. У цьому розділі подано огляд найпоширеніших методів вимірювання діелектричної проникності та втрат діелектриків у діапазоні НВЧ.

У техніці НВЧ вимірювань найзручніше оперувати парами ($\varepsilon', \varepsilon''$), (ε , tg δ), оскільки вони зв'язані прямими співвідношеннями зі сталою поширення хвилі $\dot{\gamma} = \alpha + j\beta$. Так, для ліній з однорідним діелектричним заповненням ці співвідношення мають вигляд:

$$\alpha^{2} - \beta^{2} = \left[\left(1 - \varepsilon'\right) \left(\frac{\lambda_{B}}{\lambda_{0}}\right)^{2} - 1 \right] \left(\frac{2\pi}{\lambda_{B}}\right)^{2}; \quad 2\alpha\beta = \varepsilon'' \left(\frac{2\pi}{\lambda_{B}}\right)^{2},$$

де λ_0 та $\lambda_{\rm B}$ — довжина хвилі у вільному просторі та у лінії передавання відповідно; $\alpha + j\beta = \dot{\gamma}$ — стала поширення хвилі у лінії передавання.

Відповідно до поданої на рис. В.3 класифікації методи НВЧ вимірювання діелектриків можна поділити на дві великі групи — резонансні та нерезонансні. Початок НВЧ досліджень діелектриків і, зокрема, сегнетоелектриків, характеризується широким використанням хвилевідних методів у сантиметровому діапазоні частот, що пояснюється їх успішним застосуванням для вимірювання діелектриків з низькими значеннями діелектричної проникності. У зв'язку з особливостями дослідження діелектриків з великими значеннями діелектричної проникності, зокрема високими значення коефіцієнта стоячої хвилі та малими фазовими зсувами через унесення досліджуваного зразка, були вжиті спроби зниження похибок вимірювання шляхом використання діелектричних трансформаторів. Застосування діелектричних трансформаторів не тільки ускладнює математичний апарат оброблення результатів вимірювань, але й у зв'язку з цим ставляться значно вищі вимоги до ретельності підготовки зразків та проведення власне вимірювань. Так, початок застосування трансформаторних методик характеризується значною різницею даних, отриманих різними дослідниками.

Значною мірою це було зумовлено обмеженими технічними можливостями вимірювальних приладів. Так, найчастіше використовувалися «одноточкові» вимірювання, тобто вимірювання на одній фіксованій частоті. Якщо виконувати вимірювання в умовах сильного відбивання, це призведе до значного збільшення похибок вимірювання. Перебирання частот, яке забезпечується сучасними панорамними вимірювачами, дозволяє суттєво підвищити точність вимірювань як методами короткого замикання, так і методами передавання.

Поряд із хвилевідними методами короткого замикання, передавання та нескінченного шару з діелектричними трансформаторами були розвинені й інші нерезонансні методи, в основу яких покладено вимірювання за допомогою коаксіальних ліній.

Один з напрямів застосування коаксіальних ліній – дотримання умови квазістаціонарності, в результаті чого досліджуваний зразок перебуває в однорідному НВЧ полі.

умови квази ационарност, в результатт того досліджуваний зразок перебуває в однорідному НВЧ полі. Досліджуваний зразок поміщують у торцевий зазор центрального провідника коаксіальної лінії, експериментально вимірюють повний ємнісний опір утвореного таким чином вимірювального конденсатора.

Розрахунок діелектричної проникності виконують шляхом розрахунку ємності зразка через безпосередньо виміряну ємність усього вимірювального конденсатора. Принциповим є дорівнювання статичної та високочастотної ємностей зразка. Це потребує виконання умови квазістаціонарності, що визначає межі застосовності методу: зразки повинні бути малих геометричних розмірів, тим менших, чим вища діелектрична проникність і чим вища частота, на якій проводять вимірювання. При цьому неминуче виникають методичні похибки через невідповідність реального вимірювального конденсатора його ідеалізованій моделі. Метод коаксіальної лінії з виконанням умови квазістаціонар-ності може бути успішно застосований лише на частотах до 3 ГГц за умови відносно невисоких значень діелектричної проникності. Інший напрям застосування коаксіальних методик характеризу-

ється відмовою від будь-яких статичних уявлень про вимірюваль-ний конденсатор. Відповідні математичні методи ґрунтуються на базі електродинамічної теорії поля. Комплексну діелектричну прооазі електродинамічної теорії поля. Комплексну діелектричну про-никність визначають за значенням повного вхідного опору дослі-джуваного зразка у радіальній лінії з урахуванням трансформації опору у вимірювальній лінії. Безумовною перевагою методів з ви-користанням коаксіальних ліній є можливість дослідження одного зразка у широкому діапазоні частот. Разом з тим застосування цих

зразка у широкому діапазоні частої. Газом з тим застосування цих методів потребує точного виготовлення та підготовки зразків. Другу велику групу методів вимірювання комплексної діелект-ричної проникності утворюють резонансні методи. Розвиток резо-нансних методів значною мірою був зумовлений їх здатністю за певних умов визначати діелектричну проникність з меншими похибками, коли такі методи застосовні.

Існує кілька різновидів резонаторних методик, однак можли-вість їх реалізації зумовлена передусім виконанням однієї й тієї ж необхідної умови: геометричні розміри резонаторних об'ємів, за-повнених досліджуваним матеріалом, у діапазоні НВЧ стають су-мірними з довжиною хвилі у речовині.

мірними з довжиною хвилі у речовині. Типовими резонансними методами визначення комплексної діе-лектричної проникності є методи ДР. При цьому сам зразок дослі-джуваного 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 вміщуватися у вільному просторі між рупорними антенами, у хвилевідних чи коаксіальних лініях переда-вання або в об'ємних резонаторах. Розрахунок виконується за досить простими резонансними співвідношеннями, які пов'язують частоту електромагнітного поля, геометричні розміри резонатора та діелект-ричну проникність. Діелектричні втрати визначаються за результата-ми визначення добротності резонатора. Методи прості в реалізації, хоча інколи виникають труднощі з виготовленням малих зразків складної форми. Разом з тим методи з використанням діелектрич-них резонаторів незастосовні до вимірювання матеріалів з високи-ми втратами, в тому числі і сегнетоелектриків.

Своєрідними є резонансні методи на основі НВЧ резонаторів у вигляді відрізків ліній передавання, заповнених досліджуваною речовиною. Ці методи зручні до застосування для вимірювання ма-теріалів з порівняно високими значеннями діелектричної проник-ності, оскільки це зумовлює відносно малу довжину вимірюваль-них камер та власне досліджуваних зразків. Методи резонансу відрізків ліній передавання мають два основні різновиди: метод резонансу прохідного відрізка лінії передавання та метод резонансу короткозамкненого відрізка лінії.

роткозамкненого відрізка лінії. Методи об'ємних резонаторів, які є дуже точними для визна-чення комплексної діелектричної проникності звичайних діелект-риків з низькими втратами та низькими значеннями діелектричної проникності, не можуть бути безпосередньо застосовані для вимі-рювання сегнетоелектриків. Це пояснюється тим, що через високі значення діелектричної проникності та втрат унесення досліджува-ного зразка в об'ємний резонатор уже не є малим збуренням. Таким чином, надійне вимірювання НВЧ параметрів сегнетоелектричних матеріалів залишається актуальною проблемою, для вирішення якої існуючі методи не можуть бути застосовані безпосередньо. Порівняльні характеристики методів вимірювання параметрів матеріалів резонаторними методами та методами ліній передавання навелено в табл. 2.1 і 2.2.

наведено в табл. 2.1 і 2.2.

наведено в таол. 2.112.2. Окремий інтерес становлять вимірювання властивостей тонких діелектричних плівок. Такі плівки недоступні у вільному стані і утво-рюють систему «діелектрична основа — діелектрична плівка». З пев-ною модифікацією деякі з розглянутих методів вимірювання НВЧ па-раметрів об'ємних матеріалів можна застосувати і для вимірювання тонких плівок, однак не вдається уникнути суттєвих обмежень.

Так, найбільший інтерес для практичного застосування становлять сегнето- і параелектричні плівки, що унеможливлює викорис-тання резонаторних методик. Тому найпоширенішими стали вимі-рювання НВЧ ємностей планарних і зустрічно-штирьових конден-саторів, а також характеристик поширення НВЧ ліній передавання, які містять тонкі плівки.

Переважна більшість методів вимірювання властивостей тонких сегнетоелектричних плівок потребує нанесення на її поверхню сис-теми електродів, які справляють суттєвий вплив на виміряну величину діелектричних утрат.
Таблиця 2.1

Метод	Вимірю- вана ве- личина	Діапазон частот, ГГц	Форма зразка
Коаксіального резонатора	3	0,11	Гонкий диск
Циліндричного резонатора з ро- зрідженими типами коливань	З	712 2025 3035	Циліндр
Діелектричного штирьового ре- зонатора	ε, μ	220	Циліндр
Складеного циліндричного резонатора	3	410	Пластина
Складеного штирьового резона- тора	3	1,4; 2,0; 3,5; 5,6; 10,4	Пластина
Резонатора мод шепітної галереї	3	230	Циліндр
Резонатора-втулки	ε, μ	130	Циліндр
Резонатора Фабрі–Перо	3	5862	Тонкий диск

Порівняльна характеристика резонаторних методів вимірювання параметрів матеріалів

Таблиця 2.2

Порівняльна характеристика методів ліній передавання вимірювання параметрів матеріалів

Метод	Вимірю- вана ве- личина	Діапазон частот, ГГц	Форма зразка
Повітряної коаксіальної лінії	ε, μ	0,000318	Тороїд
Прямокутного хвилеводу	ε, μ	2,54,2 7,513	Призма
Відкритого коаксіального щупа	3	0,13	Рідина, пластина, порошок
Смужкової лінії на діелект- ричних основах (тонких плівках)	З	0,0540	Тонка плівка
Відкритої коаксіальної лінії	3	0,00013	Рідина, порошок

2.2. Методи ліній передавання

Вимірювання комплексної діелектричної проникності в широкому діапазоні частот потрібні для вирішення численних завдань науки та практики.

Завдяки відносній простоті методи передавання-відбивання та короткого замикання набули широкого застосування.

У цих методах досліджуваний зразок уміщують у відрізок хвилеводу чи коаксіальної лінії і вимірюють параметри розсіяння переважно з використанням автоматичного панорамного вимірювача.

Відповідні рівняння розсіяння пов'язують виміряні параметри розсіяння з діелектричною та магнітною проникністю досліджуваного матеріалу.

2.2.1. Метод короткого замикання

Метод короткого замикання для широкосмугових вимірювань властивостей матеріалів у 1946 р. запропонували Робертс та фон Хіппель. За методом короткого замикання однопортові вимірювання виконують з використанням вимірювальної лінії або векторного панорамного вимірювача.

Пластина замикача може встановлюватися у фіксоване положення або бути рухомою. На певній частоті за допомогою рухомого замикача можна виконати кілька незалежних вимірювань, що відповідають різній напруженості електричного та магнітного полів у зразку.

За допомогою вимірювальної лінії (відрізка хвилеводу з прорізом, у якому може переміщуватися щуп детектора) визначають коефіцієнт стоячої хвилі напруги. Цей коефіцієнт пов'язаний з властивостями досліджуваного матеріалу за допомогою відповідних рівнянь.

Незважаючи на принципову можливість досліджень у деякому діапазоні частот, ранні праці були присвячені вимірюванням на певній фіксованій частоті. З поширенням автоматичних панорамних вимірювачів процедура зняття необхідних даних суттєво полегшується.

Розглянемо зразок, уміщений у відрізок хвилеводу, як показано на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Закорочений відрізок лінії передавання з уміщеним в нього зразком: *1* – хвилевід; *2* – зразок; *3* – короткозамикач

Вважаючи, що хвилевід працює на основній моді, напруженість електричного поля у трьох областях можна подати так:

$$E_{I} = e^{-\gamma_{0}x} + C_{1}e^{\gamma_{0}x} ; \qquad (2.1)$$

$$E_{II} = C_2 e^{-\gamma x} + C_3 e^{\gamma x} ; \qquad (2.2)$$

$$E_{III} = C_4 e^{-\gamma_0(x-L)} + C_4 e^{\gamma_0(x-L)}, \qquad (2.3)$$

де

$$\gamma_{0} = j \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} - \left(\frac{2\pi}{\lambda_{\kappa}}\right)^{2}};$$
$$\gamma = j \sqrt{\frac{\omega^{2} \dot{\varepsilon} \dot{\mu}}{c^{2}} - \left(\frac{2\pi}{\lambda_{\kappa}}\right)^{2}};$$

 γ_0 , γ – сталі поширення хвилі у повітрі та в досліджуваному матеріалі відповідно; ω – колова частота; $\dot{\epsilon}$, $\dot{\mu}$ – відповідно комплексна діелектрична та магнітна проникність; c – швидкість світла; λ_{κ} – критична довжина хвилі.

Невідомі коефіцієнти *C_i* у рівняннях (2.1)–(2.3) визначаються накладанням граничних умов:

• тангенціальні складові електричного поля однакові на межі поділу середовищ;

• тангенціальні складові магнітного поля однакові на межі поділу середовищ;

• електричне поле дорівнює нулю на площині короткозамикача.

Накладенням граничних умов рівняння (2.1)–(2.3) перетворюються на такі:

$$1 + C_{1} = C_{2} + C_{3};$$

$$C_{2}e^{-\gamma L} + C_{3}e^{\gamma L} = C_{4} + C_{5};$$

$$\frac{\gamma_{0}\mu}{\gamma\mu_{0}}(C_{1} - 1) = C_{3} - C_{2};$$

$$\frac{\mu_{0}}{\gamma_{0}\mu}(C_{2}e^{-\gamma L} - C_{3}e^{\gamma L}) = C_{4} - C_{5};$$

$$C_{5} = -\delta C_{4},$$

де

$$\delta = e^{-2\gamma_0 \Delta L},$$

а ΔL – відстань між короткозамикачем і зразком (рис. 2.1). Ці рівняння зводяться до системи:

$$C_1 - C_2 - C_3 = -1; (2.4)$$

$$\eta C_2 + \frac{C_3}{\eta} + (\delta - 1)C_4 = 0; \qquad (2.5)$$

$$C_1 + \beta C_2 - \beta C_3 = 1;$$
 (2.6)

$$\beta \eta C_2 - \frac{\beta}{\eta} C_3 - C_4 (1+\delta) = 0,$$
 (2.7)

де

$$\beta = \frac{\gamma \mu_0}{\gamma_0 \mu};$$

$$\eta = e^{-\gamma L}.$$

Розв'язання системи (2.4)–(2.7) відносно коефіцієнта відбиття $S_{11} = C_1$ для зразка довжиною *L*, віддаленого від короткозамикача на відстань ΔL , приводить до рівняння:

$$S_{11} = \frac{-2\beta\delta + \left[\left(\delta + 1 \right) + \left(\delta - 1 \right) \beta^2 \right] \operatorname{th} \gamma L}{2\beta + \left[\left(\delta + 1 \right) - \left(\delta - 1 \right) \beta^2 \right] \operatorname{th} \gamma L}.$$

Наведені міркування грунтуються на припущення, що площина калібровки панорамного вимірювача збігається з передньою гранню досліджуваного зразка. На практиці це рідко вдається. Однак наявність відрізка хвилеводу між площиною калібровки та передньою гранню зразка легко враховується. Нехтуючи втратами у заповненій повітрям частині хвилеводу, можна вважати, що ця частина вносить тільки зсув фази. Для його врахування виміряний коефіцієнт коригують:

$$S_{11}^{\text{kop}} = S_{11} e^{-2\gamma_0 L_1} \,,$$

де *L*_I – довжина заповненої повітрям частини хвилеводу між площиною калібровки та передньою гранню зразка.

На практиці уникають механічного визначення *L*₁. Замість цього вимірюють коефіцієнт відбивання порожньої установки. Тоді

$$S_{11}^{\text{kop}} = -S_{11}S_{11}^{\text{nopow}}e^{2\gamma_0(L+\Delta L)}.$$
 (2.8)

Рівняння (2.8) розв'язують числовими методами. Якщо необхідно визначити і діелектричну, і магнітну проникність матеріалу, то вимірювання виконують двічі за різних положень короткозамикача.

2.2.2. Метод передавання-відбивання

Для вимірювань методом передавання-відбивання досліджуваний зразок вміщується у відрізок хвилеводу чи коаксіальної лінії, як показано на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Положення досліджуваного зразка у хвилеводі за методом передавання—відбивання: *1* – хвилевід; *2* – досліджуваний зразок

Для TEM моди коаксіального хвилеводу чи TE_{10} (H_{10}) моди прямокутного хвилеводу розподіл напруженості електричного поля уздовж осі хвилеводу з урахуванням нормування на одиницю можна подати так:

$$E_{\rm I} = e^{-\gamma_0 x} + C_1 e^{\gamma_0 x} ; \qquad (2.9)$$

$$E_{\rm II} = C_2 e^{-\gamma x} + C_3 e^{\gamma x} ; \qquad (2.10)$$

$$E_{\rm III} = C_4 e^{-\gamma_0 x}, \qquad (2.11)$$

де γ_0, γ – сталі поширення хвилі у повітрі та у досліджуваному матеріалі відповідно; ω – колова частота; $\dot{\varepsilon}, \dot{\mu}$ – відповідно комплексна діелектрична та магнітна проникність; *с* – швидкість світла; λ_{κ} – критична довжина хвилі.

Невідомі коефіцієнти *C_i* у рівняннях (2.9)–(2.11) визначаються накладанням граничних умов. Для електричного поля вимагається неперервність тангенціальних складових поля на межі поділу середовищ. За умови, що поверхневі струми не виникають, також вимагається неперервність тангенціальних складових магнітного поля.

Розв'язуючи рівняння (2.9)–(2.11) з урахуванням граничних умов, можна знайти параметри розсіяння двопортової установки. Вважаючи вимірювальну установку взаємною ($S_{12} = S_{21}$), для параметрів розсіяння можна отримати такі вирази:

$$S_{11} = R_1^2 \left[\frac{\Gamma(1-z^2)}{1-\Gamma^2 z^2} \right];$$
(2.12)

$$S_{22} = R_2^2 \left| \frac{\Gamma(1-z^2)}{1-\Gamma^2 z^2} \right|;$$
(2.13)

$$S_{21} = R_1 R_2 \left[\frac{z(1 - \Gamma^2)}{1 - \Gamma^2 z^2} \right], \qquad (2.14)$$

де $R_1 = e^{-\gamma_0 L_1}$, $R_2 = e^{-\gamma_0 L_2}$ – фазові множники, що враховують положення площин калібровки на портах; L_1 , L_2 – відстані від площин калібровки до граней зразка; $z = e^{-\gamma L}$ – коефіцієнт передачі.

Коефіцієнт відбивання від поверхні зразка

$$\Gamma = \frac{\frac{\gamma_0}{\mu_0} - \frac{\gamma}{\mu}}{\frac{\gamma_0}{\mu_0} + \frac{\gamma}{\mu}}.$$

Для коаксіальної лінії частота відсікання дорівнює нулю і вираз для коефіцієнта відбивання спрощується:

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\frac{\dot{\mu}}{\dot{\epsilon}}} - 1}{\sqrt{\frac{\dot{\mu}}{\dot{\epsilon}}} + 1} \,.$$

Крім того, без досліджуваного зразка для порожньої вимірювальної камери

$$S_{21} = R_1 R_2 e^{-\gamma_0 L} \,. \tag{2.15}$$

Для немагнітних матеріалів рівняння (2.12) - (2.14) містять як невідомі є', є" довжину зразка L та відстані від поверхнею зразка до площин калібровки L_1 , L_2 . Оскільки рівняння для S_{12} та S_{21} еквівалентні, то комплексні рівняння (2.12) - (2.14), (2.15) разом з дійсним рівнянням на одиницю довжини вимірювальної комірки становлять систему з 9 дійсних рівнянь 3 невідомих. Для магнітних матеріалів невідомих 7. Разом з тим на практиці довжина зразка часто може бути виміряна з високою точністю. Таким чином, отримана система рівнянь надлишкова і може бути розв'язана із залученням деяких вибраних рівнянь. Наприклад, якщо під час дослідження немагнітних матеріалів положення зразка відносно площин калібровки не вдається встановити точно, то L_1 , L_2 можуть бути вилучені з підсумкових рівнянь. Існує ряд рівнянь, інваріантних до положення площин калібровки, серед яких найважливіші такі:

$$|S_{11}| = \left| \frac{\Gamma(1 - z^2)}{1 - z^2 \Gamma^2} \right|;$$
$$|S_{21}| = \left| \frac{z(1 - \Gamma^2)}{1 - z^2 \Gamma^2} \right|.$$

Окремим авторам через вирази для S_{12} та S_{21} вдалося знайти формули, придатні для одночасного визначення як діелектричної, так і магнітної проникності. Однак вони працюють тільки на частотах, для яких довжина зразка не є кратною половині довжини хвилі в речовині. Такі напіваналітичні «одночастотні» методи певною мірою вдається обмежити шляхом вивчення залежності параметрів розсіяння у певному частотному діапазоні з подальшим математичним обробленням виміряних залежностей.

2.2.3. Вимірювання за допомогою трансформаторів опору

Однією з найбільших проблем вимірювання матеріалів з високими проникностями є низька чутливість до параметрів досліджуваного об'єкта — через велику різницю хвильових опорів відрізків хвилеводу, заповнених повітрям, та досліджуваним зразком відповідно, більша частина падаючої електромагнітної енергії відбивається від межі поділу «повітря–речовина» і не проникає всередину досліджуваного зразка. Крім того, для матеріалів з високими проникностями характерні високі діелектричні втрати, тому навіть за порівняно малих товщин вимірюваного зразка електромагнітна хвиля загасає, не досягаючи протилежної грані вимірюваного зразка («нескінченний шар»).

Очевидним способом удосконалення хвилевідних методик є спроба забезпечити більш інтенсивну взаємодію досліджуваного зразка з електромагнітним полем. Для цього, зокрема, можуть бути використані діелектричні трансформатори.

За допомогою відповідного чвертьхвильового трансформатора, установленого перед вимірюваним зразком, або з обох боків від нього (рис. 2.3), можна поліпшити узгодження низькоомної частини хвилеводу в ділянці діелектричного заповнення з високим імпедансом незаповненої частини вимірювальної камери. Для цього можуть бути виведені й застосовані прості формули трансформації імпедансів.



Рис. 2.3. Хвилевідні методи вимірювання параметрів діелектриків: *a* – у короткозамкненому хвилеводі; *δ* – на пропускання; *l* – діелектричний трансформатор; *2* – вимірюваний зразок

Однак такий підхід має суттєвий недолік. Навіть з використанням діелектричних трансформаторів рівень відбиття від передньої грані досліджуваного зразка залишається високим. Це зумовлює роботу в режимі сильного відбиття, коли похибка панорамного вимірювача зростає. Крім того, надзвичайно важливим є дотримання чвертьхвильової довжини трансформатора, оскільки у разі невиконання цієї умови прості формули трансформації імпедансів незастосовні. Це накладає вимогу вимірювати на одній певній частоті, яка забезпечує виконання цієї вимоги.

Для вимірювання на іншій частоті потрібно підбирати окремий трансформатор, варіюючи, наприклад, його товщину чи властивості матеріалу.

Однак такі «одноточкові» вимірювання зазнають катастрофічного впливу поодиноких збуджень вищих типів коливань, які неминучі в разі діелектричного заповнення хвилеводу та випадкових похибок.

Тому, окрім технічних заходів, таких як діелектричні трансформатори, потрібно застосовувати методики вимірювання, які нечутливі до джерел похибок вимірювання. Одними із таких методик є зняття обмеження фіксованої частоти, вимірювання надлишкових даних та подальше їх оброблення за спеціальними методиками, наприклад, з використанням методу найменших квадратів.

Для точного визначення впливу діелектричного трансформатора в діапазоні частот слід враховувати трансформацію імпедансів у вимірювальній камері.

Розрахункові формули можна легко вивести для системи «трансформатор-зразок» у короткозамкненому хвилеводі.

Однак для тришарової системи «трансформатор–зразок–трансформатор», яка використовується для вимірювання пропускання, виведення розрахункових формул стає громіздким.

Для полегшення формалізації розрахункових співвідношень для опису системи можна використати хвильові матриці передання.

Корисною властивістю матриць передавання є те, що матриця передання каскадно ввімкнених компонентів може бути знайдена як добуток матриць передання компонентів:

$$[\tilde{\mathbf{T}}] = \tilde{\mathbf{T}}_n \times \tilde{\mathbf{T}}_{n-1} \times \ldots \times \tilde{\mathbf{T}}_1,$$

де $\tilde{\mathbf{T}}_i$ — матриця передання *i*-го компонента.

Для однорідного шару матеріалу, який повністю заповнює поперечний переріз прямокутного хвилеводу, нормовану матрицю передання основної моди можна знайти так:

$$\tilde{\mathbf{T}}_{i} = \sqrt{\frac{\mu_{i-1}}{\mu_{i}}} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\gamma_{i} + \gamma_{i-1}}{2\sqrt{\gamma_{i-1}\gamma_{i}}} e^{-j\dot{\gamma}_{i}d} & \frac{\gamma_{i} - \gamma_{i-1}}{2\sqrt{\gamma_{i-1}\gamma_{i}}} e^{-j\dot{\gamma}_{i}d} \\ \frac{\gamma_{i} - \gamma_{i-1}}{2\sqrt{\gamma_{i-1}\gamma_{i}}} e^{j\dot{\gamma}_{i}d} & \frac{\gamma_{i} + \gamma_{i-1}}{2\sqrt{\gamma_{i-1}\gamma_{i}}} e^{j\dot{\gamma}_{i}d} \end{bmatrix},$$

де μ_i – магнітна проникність *i*-го шару; γ_i – відповідна стала поширення; d – товщина шару матеріалу.

Для виготовлення діелектричних трансформаторів бажано використовувати НВЧ діелектрики з помірними значеннями діелектричної проникності (є' = 2...10) та низькими втратами.

Характеристики матеріалів, найбільш вживаних як діелектричні трансформатори, наведено в табл. 2.3.

Товщину трансформатора бажано вибирати так, щоб він був чвертьхвильовим у середині частотного діапазону вимірювання.

Таблиця 2.3

Параметри матеріалів, придатних для виготовлення діелектричних трансформаторів

Матеріал	ε′	tgδ
Тефлон	2,05	$4 \cdot 10^{-3}$
MgO	9,9	$3 \cdot 10^{-4}$

Для визначення шуканих величин застосовують метод найменших квадратів:

$$\min_{\{\varepsilon, \operatorname{tg}\delta\}} \frac{1}{2} \left(S(\varepsilon, \operatorname{tg}\delta, f_i) - S_i \right)^2,$$

де є, tgб — шукані параметри матеріалу; $S(\varepsilon, tg\delta, f_i)$ – розрахункове значення S-параметра на частоті f_i ; S_i – виміряне значення S-параметра на частоті f_i .

Приклади вимірювань та оброблення результатів за методом найменших квадратів для деяких характерних матеріалів показано на рис. 2.4 – 2.7, підсумкові величини – у табл. 2.4.



Рис. 2.4. Виміряна залежність коефіцієнта відбиття у короткозамкненому хвилеводі; досліджуваний зразок — рутил товщиною 1,8 мм: Ф – виміряна; — розрахована для є' = 96



Рис. 2.5. Виміряна залежність коефіцієнта відбиття у короткозамкненому хвилеводі; досліджуваний зразок – титанат стронцію товщиною 3,89 мм: Ф – виміряна; — розрахована



Рис. 2.6. Виміряна залежність коефіцієнта відбиття у короткозамкненому хвилеводі з використанням трансформатора; досліджуваний зразок — титанат барію товщиною 1,79 мм, трансформатор — тефлон товщиною 6,56 мм:



Рис. 2.7. Виміряна залежність коефіцієнта пропускання при двопортових вимірюваннях; досліджуваний зразок — титанат стронцію товщиною 3,89 мм: Ф – виміряна; — розрахована

Матеріал -	Відбивання		Пропускання	
	ω	tgδ	3	tgδ
TiO ₂	96	0,01	95	0,01
SrTiO ₃	290	0,02	270	0,017
BaTiO ₃	590	0,3		_

Параметри діелектричних матеріалів, виміряні хвилевідним методом

Завдяки вилученню надлишкових даних за допомогою описаного методу можна визначати не тільки пару «є – tgδ», але й більшу кількість величин, наприклад, параметри закону дисперсії властивостей речовини.

2.2.4. Похибки вимірювання

Питання про причини похибок та їх величину є ключовими будь-якого методу, призначеного для практичного використання.

Похибка експериментального визначення деякої величини складається з методичної похибки, інструментальної похибки, похибки розрахунків та похибки, що вноситься оператором під час вимірювань. Методична похибка спричиняється не повною адекватністю досліджуваного об'єкта використовуваній моделі через неможливість точного врахування всіх можливих чинників, недостатню розробленість теорії фізичних явищ, покладених в основу вимірювань, використання наближених розрахункових співвідношень. Інструментальна складова визначається похибкою засобів вимірювання. Похибка розрахунків виникає під час оброблення результатів вимірювання у зв'язку з використанням наближених методів та обчислювальної техніки. Участь експериментатора у процесі вимірювання також призводить до внесення суб'єктивної похибки, яка зумовлена індивідуальними особливостями людини.

Така класифікація грунтується на розрізненні джерел похибок. За характером дії похибки можна поділити на систематичні та випадкові, статичні та динамічні та ін.

Під час вимірювання об'ємних зразків матеріалів у хвилеводі серед чинників, які спричиняють невідповідність реального досліджуваного об'єкта ідеалізованій розрахунковій моделі, особливе місце посідає якість монтажу досліджуваного зразка у вимірювальну камеру. Зазвичай зразки для вимірювання готуються окремо і за розмірами підганяються так, щоб забезпечити надійний контакт зі стінками хвилеводу. При цьому між гранями досліджуваного зразка та стінками хвилеводу неминуче утворюється повітряний зазор. Численні експерименти попередніх років вказують на суттєвий вплив названого чинника на результати вимірювань. Деякими авторами величина повітряного зазору 5...7 мкм наводиться як допустима для практичних вимірювань. Однак ця величина надто загальна і потребує співвіднесення з умовами вимірювання.

Зазор між гранями діелектричного зразка та широкими стінками хвилеводу чинить суттєвий вплив на розрахункові параметри. Розраховані числовими методами ефективну проникність та втрати показано на рис. 2.8. Відповідно до рис. 2.8 наявність повітряного зазору між досліджуваним зразком та широкою стінкою хвилеводу справляє катастрофічний вплив на ефективні параметри хвилеводу. Так, за величини повітряного зазору 5 мкм під час вимірювання діелектриків з проникністю близько ста похибка визначення власне проникності може сягати 20 %, а діелектричних втрат — 10 %. Величина такої похибки зростає в разі вимірювання матеріалів з більш високими значеннями діелектричної проникності. Тому, вимірюючи сегнетоелектричні матеріали, слід приділяти особливу увагу впливу цієї похибки.

Величина зазору вздовж грані зразка не є постійною, оскільки визначається якістю виготовлення зразка та хвилеводу. Прямі вимірювання цієї величини утруднені. Навіть за малих значень зазору спостерігається сильна залежність ефективних параметрів від абсолютної величини зазору (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Ефективні параметри часткового діелектричного заповнення: Δ — величина повітряного зазору; *b* — висота вузької стінки хвилеводу

Тому спроби врахувати повітряний зазор між гранями досліджуваного зразка та широкими стінками хвилеводу хоч і були зроблені, однак вони малоефективні. Натомість слід приділити увагу заходам, що зменшують вплив названого явища. Так, поряд з ретельною підготовкою зразків застосовують покриття граней діелектрика, які контактують з металом провідними плівками, наприклад срібною пастою. При цьому хвилевід уже нанесено на зразок і вплив повітряного зазору значно зменшується. Неперекритий повітряний зазор виявляється нестійким.

Зазор між гранями діелектричного зразка та вузькими стінками хвилеводу також мало впливає на розрахункові параметри. Як випливає з рис. 2.9, за помірних величин зазору його вплив на вимірювані параметри матеріалу нехтовно малий і тим менший, чим вища діелектрична проникність матеріалу. Це явище пояснюється діелектричним ефектом. Розміщення діелектричного тіла в центрі хвилеводу призводить до того, що електромагнітна хвиля поширюється переважно в діелектрику і параметри її поширення слабко залежать від властивостей незаповнених діелектриком ділянок. Така особливість може бути використана для вимірювання дорогоцінних та рідкісних матеріалів.

Так, якщо немає можливості підготувати зразок, який би повністю перекривав поперечний переріз хвилеводу, то можна скористатися зразком менших розмірів. Часткове заповнення хвилеводу можна врахувати в розрахунковій моделі, або ж отримані результати перерахувати за допомогою номограм.



Рис. 2.9. Ефективні параметри часткового діелектричного заповнення: *d* — ширина досліджуваного зразка; *a* — ширина широкої стінки хвилеводу

Інструментальні похибки вимірювань містять:

- похибки вимірювання амплітуди та фази параметрів розсіяння;
- похибки вимірювання геометричних розмірів зразка;
- похибки визначення положення площини калібровки;
- похибки через затухання та неузгодження в лінії.

Вплив цих похибок на загальну похибку вимірювання можна визначати за формулою для похибки непрямих вимірювань:

$$\frac{\Delta \varepsilon'}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'} \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial |S|} \Delta |S|\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \varphi} \Delta \varphi\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial l} \Delta l\right)^2};$$

$$\frac{\Delta \varepsilon''}{\varepsilon''} = \frac{1}{\varepsilon''} \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial |S|} \Delta |S|\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \varphi} \Delta \varphi\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial l} \Delta l\right)^2};$$

де $\Delta |S|$ — абсолютна похибка визначення амплітуди *S*-параметра; $\Delta \phi$ — похибка визначення фази *S*-параметра; Δl — похибка визначення довжини вимірюваного зразка.

Товщину зразків, як правило, вимірюють мікрометром, тому $\Delta l \leq 5$ мкм. Похибка вимірювання модуля та фази *S*-параметра має складну залежність від власне вимірюваної величини і регламентується виробником панорамного вимірювача.

Під час вимірювання методом короткого замикання або передавання досліджуваний зразок поміщають у вимірювальну камеру щільно до короткозамикальної пластини або по краю вимірювальної камери відповідно. Таким чином, одна з площин зразка збігається з площиною калібровки панорамного вимірювача. В незаповненій частині хвилеводу відбувається трансформація вимірюваних величин. Похибки визначення положення калібрувальної площини виникають через неточне визначення розмірів вимірювальної камери та похибки монтажу досліджуваного зразка у камері. Похибка $\Delta L_{\rm k}$ визначення положення калібрувальної площини вносить у виміряне значення фази похибку, яка оцінюється величиною

$$\Delta \phi_{\kappa} \approx 2 j \gamma_0 \Delta L_{\kappa} = 4 \pi \frac{\Delta L_{\kappa}}{\lambda_{\rm B}}.$$

Таким чином, на частоті 10 ГГц це явище призводить до похибки визначення фази 0,5° на кожні 10 мкм похибки визначення положення площини калібровки.

Одним зі способів запобігання цій похибці є використання, по можливості, розрахункових співвідношень, інваріантних до положення площини калібровки. Разом з тим можна уточнити одне з вимірювань довжини. Так, вимірювальна камера завжди містить незаповнену діелектриком частину. Фазовий зсув, зумовлений по-ширенням хвилі у цій незаповненій частині хвилеводу, потрібно або врахувати в розрахунковій моделі, або відняти від виміряних величин. Для цього необхідно знати довжину вимірювальної камери. Як було проілюстровано, похибка визначення геометричних розмірів може справляти значний вплив на результат вимірювання. Тому для уточнення геометричних розмірів вимірювальної камери проводять калібрувальне вимірювання порожньої вимірювальної камери, а потім визначають її електричну довжину, яку потім і використовують у розрахунках. Під час вимірювання матеріалів з низькими втратами стає відчутним вплив скінченної провідності металу вимірювальної камери. При цьому дисипативні втрати електромагнітної енергії у стінках хвилеводу помилково відносять до втрат вимірюваного зразка. Така сама похибка виникає і під час вимірювання тонких плівок, коли втрати у діелектрику стають порівня'нними із втратами у стінках хвилеводу. Величину сталої затухання можна оцінити за формулою (2.12). Однак більш точніше її значення можна знайти безпосереднім вимірюванням. Так, використовуючи додаткове калібрувальне вимірювання порожньої вимірювальної камери, величину сталої затухання α знаходять шляхом розв'язання задачі

$$\min_{\alpha} \left(S_{\text{вим}} - S_{\text{розр}}(\gamma) \right),$$

де $\gamma = \beta - j\alpha$ — комплексна стала поширення хвилі.

Знайдену у такий спосіб сталу затухання враховують у розрахункових моделях методу.

2.2.5. Метод коаксіальної лінії

Цей метод використовують в широкому діапазоні метрових і дециметрових хвиль. Перевагами методу є малі розміри досліджуваного зразка та можливість прикладення до нього постійної напруги зміщення. Досить просто можна досліджувати температурні характеристики. Досліджуваний зразок діелектрика у вигляді плоского конденсатора, поверхні якого металізовані для отримання кращого контакту, розміщується в кінці стандартної коаксіальної лінії (рис. 2.10).











Навантаженням лінії є конденсатор, що складається з ємності діелектричного зразка C_{ε} та паразитної ємності C_{π} вимірювального конденсатора, зумовленої розривом центрального провідника коаксіальної лінії. Нехай геометрична ємність діелектричного зразка дорівнює C_0 . Тоді ємність порожнього конденсатора коаксіальної лінії (рис. 2.10, ϵ) можна подати як $C_0 + C_n$, а ємність заповненого конденсатора (рис. 2.10, ϵ) – як ($\epsilon' - j\epsilon''$) $C_0 + C_n$. Таким чином, коаксіальна лінія навантажена на ємнісний імпеданс

$$Z = \frac{1}{\omega \left[\varepsilon'' C_0 + j \left(\varepsilon' C_0 + C_{\pi} \right) \right]}.$$
 (2.16)

Відповідно до теорії довгих ліній повний опір навантаження $Z_{_{\rm H}}$, увімкнений на кінці довгої лінії, без утрат становить:

$$Z_{_{\rm H}} = Z_{_{0}} \frac{1 - jK_{_{\rm c}} \,\mathrm{tg}\,\beta x_{_{m}}}{K_{_{\rm c}} - j \,\mathrm{tg}\,\beta x_{_{m}}}, \qquad (2.17)$$

де Z_0 – хвильовий опір коаксіальної лінії; K_c – коефіцієнт стоячої хвилі; x_m – відстань від навантаження до першого вузла стоячої хвилі, $\beta = 2\pi/\lambda$.

Оскільки кінцеве навантаження — комплексна величина $Z_{\rm H} = R_{\rm H} + X_{\rm H}$, з формули (2.17) отримаємо:

$$R_{_{\rm H}} = Z_0 \frac{K_{_{\rm c}} \left(1 + \mathrm{tg}^2 \beta x_m\right)}{K_{_{\rm c}}^2 + \mathrm{tg}^2 \beta x_m};$$

$$X_{_{\rm H}} = Z_0 \frac{\left(K_{_{\rm c}}^2 - 1\right) \mathrm{tg} \beta x_m}{K_{_{\rm c}}^2 + \mathrm{tg}^2 \beta x_m}.$$
(2.18)

Порівнюючи вирази (2.18) з формулою (2.16) і розділивши дійсну та уявну частини, дістаємо:

$$\varepsilon' = \frac{\left(K_{c}^{2}-1\right) \operatorname{tg} \beta x_{m}}{Z_{0}C_{0}\omega\left(1+K_{c}^{2} \operatorname{tg}^{2} \beta x_{m}\right)} - \frac{C_{n}}{C_{0}};$$

$$\varepsilon'' = \frac{K_{c}\left(1+\operatorname{tg}^{2} \beta x_{m}\right)}{Z_{0}C_{0}\omega\left(1+K_{c}^{2} \operatorname{tg}^{2} \beta x_{m}\right)}.$$
(2.19)

У діелектриках з малими втратами і невеликими значеннями діелектричної проникності ($\varepsilon \le 30$) K_c стає великим і формули (2.19) спрощуються:

$$\varepsilon' = \frac{\left(K_c^2 - 1\right) \operatorname{tg} \beta x_m}{Z_0 C_0 \omega \left(1 + K_c^2 \operatorname{tg}^2 \beta x_m\right)} - \frac{C_{\pi}}{C_0};$$

$$\varepsilon'' = \frac{K_c \left(1 + \operatorname{tg}^2 \beta x_m\right)}{Z_0 C_0 \omega \left(1 + K_c^2 \operatorname{tg}^2 \beta x_m\right)}.$$

Геометричну ємність діелектричного зразка *C*₀ можна знайти за геометричними розмірами зразка:

$$C_0 = \frac{\varepsilon S}{11, 3d},$$

де S – площа діелектричного зразка; d – його висота, см (тоді C_0 вимірюють у пікофарадах).

Якщо відома низькочастотна діелектрична проникність зразка, то геометричну ємність діелектричного зразка C_0 можна визначити в інший спосіб:

$$C_0 = \frac{C_{\varepsilon}}{\varepsilon},$$

де C_{ε} – ємність діелектричного зразка.

Без діелектричного зразка та за наявності повітряного зазору, який дорівнює висоті зразка, ємність навантаження лінії можна легко визначити за формулою

$$C_0 + C_{\pi} = \frac{1}{Z_0 \omega \operatorname{tg} \beta x_m}$$
 (2.20)

Вимірювання виконують у такій послідовності:

1. У закороченій лінії міститься перший від короткозамикача мінімум напруженості електричного поля x'_m .

2. У розрив центрального провідника коаксіальної лінії поміщають діелектричний зразок. Вимірюють нове положення мінімуму x''_m і коефіцієнт стоячої хвилі K_c .

3. Зразок витягують з вимірювальної лінії зі збереженням зазору. Вимірюють нове положення мінімуму поля x_m''' .

За формулою (2.20) знаходять $C_0 + C_n$ і визначають C_n , причому $x_m = x_m''' - x'_m$. За формулами (2.19) знаходять є' і є'', причому $x_m = x_m'' - x'_m$.

Коефіцієнт стоячої хвилі знаходять з урахуванням квадратичної характеристики НВЧ детектора в резонаторній секції коаксіальної лінії методом подвоєного мінімуму. Для цього знаходять положення мінімуму x_0 і фіксують значення індикаторного приладу E_{\min} , а потім знаходять положення зонда x_1 і x_2 праворуч і ліворуч від x_0 , показання індикаторного приладу E яких вдвічі більші. Тоді

$$K_{\rm c} = \frac{E_{\rm max}}{E_{\rm min}} = \frac{\lambda}{2\pi\Delta x},$$

де Δx – відстань між точками x_1 і x_2 .

Розглянутий метод і відповідні співвідношення справедливі за умови, що поле в торцевому зазорі коаксіальної лінії однорідне. Для цього необхідно, щоб поперечні розміри лінії і величина зазору були значно меншими, ніж довжина хвилі в лінії. У разі невиконання цієї вимоги зазор у коаксіальній лінії слід розглядати як розподілену систему і розрахункові співвідношення (2.19) втрачають сенс. Ці особливості потрібно враховувати під час вимірювань діелектричних параметрів матеріалів з високим значенням діелектричної проникності, наприклад, у сегнетоелектриках.

Для того щоб поле в зразках діелектриків з великою діелектричною проникністю було однорідним і можна використовувати для описання метод, необхідно, щоб висота діелектричного зразка d і його радіус r_0 відповідали таким умовам:

$$d < \frac{\lambda}{2\sqrt{\varepsilon}};$$

$$r_0 < \frac{0,45\lambda_0}{2\pi\sqrt{\varepsilon}} = 7 \cdot 10^{-2} \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon}},$$
(2.21)

де λ_0 – довжина хвилі в лінії.

За співвідношенням (2.21) визначають умови квазістаціонарності; за їх виконання електричне поле по радіусу і висоті діелектричного зразка з точністю до 5 % можна вважати однорідним.

2.2.6. Методи вимірювання відкритими лініями та у вільному просторі

Для вимірювання діелектриків із суттєвими втратами, особливо біологічних тканин, подекуди застосовуються методи із щупом у вигляді відкритої лінії передавання, що схематично показано на рис. 2.11.



Рис. 2.11. Вимірювання відкритими лініями передавання: *а* – коаксіальною; *б* – хвилевідною

Ці методи використовують для вимірювання немагнітних матеріалів. Оскільки точне розв'язання рівнянь Максвелла для відкритої лінії неможливе, то користуються такими підходами електродинамічного аналізу, як методи скінченних елементів та скінченних різниць. Один коаксіальний щуп придатний для вимірювань у діапазоні 30:1 з похибкою визначення проникності приблизно 3 %. Діапазон частот залежить від діаметра коаксіальної лінії. Так, щупом діаметром 7 мм можна виконувати вимірювання в діапазоні від 200 МГц до 6 ГГц. Найкраща точність досягається в середині частотного діапазону. Щупами меншого діаметра можна вимірювати за вищих частот, однак з підвищенням частоти похибки вимірювання суттєво зростають. Під час вимірювання твердих речовин наявність повітряних зазорів призводить до збільшення похибок вимірювання. Для відносно м'яких речовин зазор можна усунути притиранням.

Відкриті хвилевідні щупи застосовують значно рідше, ніж коаксіальні, оскільки вони мають обмежений частотний діапазон, а на низьких частотах – ще й громіздкі. Разом з тим хвилевідні щупи більш придатні для вимірювання матеріалів з низькими значеннями діелектричної проникності. Крім того, основна мода прямокутного хвилеводу має лінійну поляризацію, тому такий щуп можна застосовувати для вимірювання анізотропних матеріалів. Переваги методів із щупами у вигляді відкритих ліній:

- швидкі та відносно дешеві порівняно з іншими методами;

можливість застосування одного щупа для вимірювань у широкому діапазоні частот;

- придатні для недеструктивного контролю.

Недоліки цих методів:

 зазори між поверхнею щупа та вимірюваного матеріалу важко усунути, якщо матеріал твердий;

- складна процедура калібрування;

 покази вимірювання за цими методами менш точні, ніж за методами вимірювання у закритих лініях передавання.

На міліметрових хвилях замість методів ліній передавання можна використовуватися методи відкритого простору. Вимірюваний зразок опромінюють за допомогою антени. За допомогою цієї антени вимірюють коефіцієнт відбивання від зразка, а за допомогою іншої антени, розташованої позаду зразка, — коефіцієнт передачі (рис. 2.12).



та відбивання (б) у вільному просторі

Для точних вимірювань цим методом необхідно, щоб геометрричні розміри досліджуваного зразка у площині падіння хвилі були більшими від ширини променя опромінювальної антени. Тоді можна знехтувати явищами дифракції на краях зразка.

У методах з нефокусованим променем електромагнітна енергія випромінюється у вигляді розбіжного променя. Тому слід вносити поправки на ослаблення променя на шляху від антени опромінювача до антени приймача. Промінь виходить за межі антени приймача навіть на коротких відстанях, тому такі методи можуть мати суттєву похибку вимірювання. Через це частіше використовуються методи із сфокусованим променем. Для фокусування променя використовують діелектричні лінзи та ввігнуті дзеркала. Вимірювання виконують також під різними кутами падіння.

Вимірювання у відкритому просторі зазвичай мають вищу похибку, що за різними оцінками становить 1...10 % для проникності та 5...20 % для втрат.

2.3. Метод діелектричного резонатора

Надвисокочастотні характеристики діелектричних матеріалів з низькими втратами часто вимірюють резонансними методами. Методи вимірювання, що ґрунтуються на властивостях діелектричного резонатора (ДР), забезпечують високу точність, чутливість і роздільну здатність.

За оцінками деяких авторів, за ідеальних умов похибка визначення діелектричної проникності може становити 0,2 %, а роздільна здатність за tg δ – до $1\cdot 10^{-7}$.

Під час досліджень методом діелектричного резонатора безпосередньо вимірюють такі величини:

- резонансну частоту ДР (f_p);
- добротність ДP(Q);
- температурний коефіцієнт частоти (*TKf*);
- геометричні розміри (D, L).

За допомогою розрахунків визначають такі параметри матеріалу:

- діелектричну проникність (ε);
- тангенс кута діелектричних втрат (tgδ);
- температурний коефіцієнт діелектричної проникності (*ТК*є).

Оскільки наведені параметри аналітично пов'язані між собою

(у першому наближенні:
$$f_{\rm p} = \frac{A}{\sqrt{\epsilon}} \frac{D}{L}$$
 або $D = \frac{f_{\rm p}}{C} \sqrt{\epsilon}$, $Q = \frac{1}{\mathrm{tg}\,\delta}$,

$$TKf = -\left(\frac{1}{2}TK\varepsilon + TKl\right)$$
), то допустимо користуватися більш зруч-

ною термінологією, що стосується ДР.

Для подібних вимірювань використовують ряд методів, зокрема різного виду ДР з $TE_{01\delta}$ типом коливань, метод Хаккі і Колемана, Кортні, Кобаяші Като, динамічні методи.

Діелектрична проникність матеріалу ДР зазвичай визначається методом, розробленим Хаккі і Колеманом і вдосконаленим Кортні. Хаккі і Колеман на випадок ізотропного діелектричного матеріалу навели характеристичне рівняння такої резонансної структури для *TE*_{0mn} моди:

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

де $J_0(\alpha)$ і $J_1(\alpha)$ – функції Бесселя першого роду нульового і першого порядку відповідно; $K_0(\beta)$ і $K_1(\beta)$ – модифікована функція Бесселя другого роду нульового і першого порядку відповідно.

Параметри α і β залежать від геометрії, резонансної довжини хвилі в ДР та діелектричних властивостей.

Тоді:

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

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

де l – варіації полів уздовж осей; L – товщина ДР; D – діаметр ДР; λ_0 – резонансна довжина хвилі у вільному просторі.

Хаккі і Колеман користувалися графічним розв'язком характеристичного рівняння і отримали залежність, показану на рис. 2.13.



133

Величину α можна просто оцінити з апроксимації кривої рівняннями:

$$X = 1 + \frac{\beta - 1}{2};$$

 $\alpha = -0,0091087 + x^2 + 0,050169x + 2,6084.$

Діелектрична проникність ДР може бути розрахована за α_1 і β_1 , резонансною частотою f_p , і розмірами ДР за допомогою рівняння:

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

Хаккі і Колеман користувалися діафрагмами для зв'язку хвилеводу з ДР. Відповідно до вдосконаленого Кортні методу використовуються коаксіальні пробники (рис. 2.14). Це дозволяє розширити діапазон частот, який обмежується лише властивостями коксіальних ліній. Циліндричний ДР встановлюють між двома провідними пластинами, як показано на рис. 2.14. Пластини зазвичай виготовляють з полірованої міді, покритої сріблом чи золотом.



Рис. 2.14. Схематичне зображення вимірювальної установки Кортні для вимірювання діелектричної проникності

Розглянемо круглий циліндричний стрижень з відносною діелектричною проникністю ε , діаметром D і довжиною L, поміщений між металевими пластинами. Діаметр пластин повинен набагато перевищувати діаметр ДР.

Зазвичай для вимірювань використовують TE_{011} моди. Відношення діаметра ДР до його товщини має становити приблизно два $(D/L\sim2)$ для широкого розділення мод, щоб на TE_{011} моду не впливали інші суміжні моди.

Для вимірювань використовують TE_{011} моди, що має тільки азимутальну складову електричного поля, і похибка, зумовлена повітряним зазором поблизу металу, стає нехтовно малою. Характеристичне рівняння для такої резонансної структури для TE_{0mn} моди:

$$\left[\frac{\varepsilon J_{m'}(\alpha)}{\alpha J_{m}(\alpha)} + \frac{K_{m'}(\beta)}{\beta K_{m}(\beta)}\right] \left[\frac{J_{m'}(\alpha)}{\alpha J_{m}(\alpha)} + \frac{K_{m'}(\beta)}{K_{m}(\beta)}\right] = m^{2} \left[\frac{\varepsilon}{\alpha^{2}} + \frac{1}{\beta^{2}}\right] \left[\frac{1}{\alpha^{2}} + \frac{1}{\beta^{2}}\right],$$
(2.22)

де

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda} \sqrt{\varepsilon - \left(\frac{l\lambda}{2L}\right)^2} ; \qquad (2.23)$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda} \sqrt{\left(\frac{l\lambda}{2L}\right)^2 - 1}, \qquad (2.24)$$

де $J_m(\alpha)$, $K_m(\beta)$ – функції Бесселя першого і другого роду відповідно; l = 1, 2, 3... відповідає кількості півхвиль в аксіальному напрямку ДР.

Рівняння (2.23), (2.24) для α і β можна переписати у вигляді

$$\varepsilon = 1,0 + \left(\frac{C}{\pi D f_1}\right)^2 \left(\alpha_1^2 + \beta_1^2\right),$$

де α_1 , β_1 – перші корені характеристичного рівняння (2.22) з m = 0, l = 1. Таким чином, вимірявши резонансну частоту TE_{011} моди і знаючи розміри ДР, можна розрахувати діелектричну проникність.

Основними причинами похибки визначення діелектричної проникності є:

- похибки вимірювання геометричних розмірів ДР;

 наявність повітряних зазорів між ДР і металом (тобто грубе оброблення та відхилення від правильної геометрії);

- похибки обчислень.

Крім виконання всіх вимірювань та оброблення результатів з максимальною точністю, інших способів зменшення похибки немає.

Хоча методи Хаккі–Колемана і Кортні забезпечують високу точність визначення проникності і придатні для вимірювання досить низьких утрат (провідність металу можна вилучити з розрахунків через вимірювання двох ДР різної товщини), виробники діелектричних матеріалів часто використовують метод екранованого ДР з $TE_{01\delta}$ типом коливань. За високої діелектричної проникності за достатнього віддалення металу від ДР усіма паразитними втратами можна знехтувати, а власна добротність з високою точністю є оберненою до тангенса кута діелектричних утрат. Таке наближення не є справедливим за дуже низької проникності. Інакше кажучи, зовнішнє поле ДР з низькою проникністю настільки велике, що навіть у разі значного віддалення металу втрати у металі суттєві і мають бути обов'язково врахованими. Результати досліджень залежності власної добротності від співвідношення діаметрів вимірювальної комірки і ДР добре узгоджуються з раніше отриманими даними (рис. 2.15).

Видно, що якщо $D_{\text{ком}}/D_{\text{ДP}} > 3,5$, добротність не залежить від співвідношення діаметрів, що підтверджено дослідженнями.

Тангенс кута діелектричних утрат описується кількісно як розсіювання електромагнітної енергії внаслідок різних фізичних процесів, таких як провідність, діелектрична релаксація, діелектричне резонансне поглинання, втрати через нелінійні процеси та ін. Вимірюваннями втрат діелектрика на одній частоті їх неможливо розрізнити. Визначається тільки узагальнена величина – виміряний тангенс кута втрат $Q = 1/tg\delta$ (рис. 2.16).



Рис. 2.15. Вплив екрана на вимірювані параметри ДР

Метод $TE_{01\delta}$ – один з найточніших методів вимірювання діелектричних утрат. Вважається, що за наявності металевого екрана, який за розмірами більш як у три рази перевищує розміри ДР, за нормальних співвідношень L/D (0,3...0,5) втратами провідності можна повністю знехтувати. Однак таке наближення не завжди справедливе, зокрема для дуже низьких проникностей чи надвисоких добротностей.



Рис. 2.16. Вплив екрана на вимірювані параметри ДР

Використання $TE_{01\delta}$ типу коливань має ряд переваг. Найважливіші з них – легка ідентифікація моди, малі паразитні втрати, особливо для ДР з високою діелектричною проникністю, невиродженість коливань. Точність визначення діелектричної проникності нижча, ніж у разі використання плоско-паралельних структур. Використання точних числових методів та калібрування дозволяють знизити похибку до 1 %. Вимірювання можна проводити як у спеціальній вимірювальній комірці, так і в стандартних хвилеводах. В останньому випадку точність вимірювання добротностей $Q_0 \ge 10^4$ суттєво знижується.

Вимірювальну комірку та секцію хвилеводу з уміщеними в них ДР схематично показано на рис. 2.17.

Обчислення тангенса кута діелектричних утрат зводиться до аналізу частотної залежності коефіцієнта передачі або відбивання екранованого ДР як прохідного елемента комірки чи неоднорідності хвилеводу. За припущення про нехтовну малість утрат у металі, тобто за наявності екрана, який більш як у три рази перевищує розміри ДР (ця умова виконується як для комірки, так і для хвилеводу), у разі включення ДР як неоднорідності у хвилеводі, власну добротність ($Q_0 = 1/tg\delta$) визначають із співвідношення:



Рис. 2.17. Вимірювальна комірка (*a*) та секція хвилеводу (б) з уміщеними в них ДР

$$Q_0 = \frac{k}{2\Delta f_\alpha / f_0},$$

де

$$k = \sqrt{\frac{(\tau_{\alpha}/\tau_{0})^{2} - 1}{1 - (\tau_{\alpha}/\tau_{0})^{2} \tau_{0}^{2}}},$$

де τ_0 , τ_{α} – модулі коефіцієнта передавання за частот f_0 і f_{α} відповідно (рис. 2.18).



Рис. 2.18. Частотна залежність коефіцієнта передачі хвилеводу з ДР, включеним як неоднорідність (рис. 2.17, б)

Для підвищення надійності вимірювань добротності та вилучення випадкових похибок вимірювання виконують за кількома рівнями. Похибка визначення добротності не перевищує 10...15 %.

У разі внесення ДР як прохідного елемента (рис. 2.19) власну добротність ($Q_0 = 1/tg\delta$) визначають із співвідношення

$$Q_0 = \frac{Q_n}{1-\tau_0},$$

де



Рис. 2.19. Частотна залежність коефіцієнта передавання хвилеводу з ДР, включеним як прохідний елемент (рис. 2.15, *a*)

Якщо ДР включено як прохідний елемент, вимірювання слід виконувати за малого зв'язку, щоб у резонансі прохідний сигнал становив мінус 30...40 дБ, тоді навантажена добротність майже дорівнює власній.

Визначення діелектричної проникності матеріалу ДР з прийнятною для практики точністю можна виконати і з менш громіздкими розрахунками як у хвилеводі, так і в спеціальній комірці, використовуючи $TE_{01\delta}$. Для цього слід розробити емпіричні формули, які пов'язували б діелектричну проникність, резонансну частоту і геометричні розміри ДР для конкретних співвідношень розмірів екрана та ДР та однакового зв'язку (наприклад, для хвилеводу – максимальний зв'язок).

У публікаціях є досить багато таких емпіричних формул, однак, на жаль, рідко наводяться умови їх застосовності.

Такі формули справедливі в інтервалі L/D = 0,3...0,45, але у відносно вузькому діапазоні частот (3...4 ГГц).

2.4. Вимірювання тонких плівок

Вимірювання властивостей тонких плівок зазвичай неможливе у вільному стані. Тому властивості плівок найчастіше вивчаються за їх впливом на характеристики електродинамічної системи, частиною якої вони є.

При цьому слід враховувати такі особливості:

1. Мала товщина плівки. У деяких приладах застосовують плівки близько 1 мкм завтовшки.

2. Тонкі плівки проявляють значну анізотропію своїх параметрів, тому кожна зі складових діелектричної проникності і втрат повинна вимірюватися окремо. Через високу діелектричну проникність плівки силові лінії електричного поля розміщуються в ній майже паралельно поверхні. Тому найбільший практичний інтерес становить вимірювання властивостей плівки у напрямку до її поверхні.

3. Бажаним є недеструктивне дослідження плівки після виготовлення перед подальшим застосуванням.

4. Вимірювання потрібно проводити на тій частоті, на якій працюватиме майбутній прилад.

Тонкі плівки зазвичай використовують у приладах планарної конструкції. Тому природним було б використання планарних або зустрічно-штирьових конденсаторів. Однак такі підходи мають суттєві обмеження, а саме:

1) значні втрати на випромінювання;

2) утрати на інтерфейсі метал-плівка, які також потрібно враховувати в розрахунковій моделі;

3) складна процедура розрахунку.

Тому важливе місце посідають також методи дослідження плівок, які не потребують нанесення на її поверхню системи електродів.

2.4.1. Хвилевідний метод вимірювання тонких плівок

У 1973 р. було описано метод вимірювання властивостей тонких пластин однорідних матеріалів шляхом їх поздовжнього розміщення у центрі прямокутного хвилеводу. Цей метод також можна пристосувати до вимірювання тонких плівок, нанесених на діелектричні основи.

Досліджуваний зразок вміщується у прямокутний хвилевід, як показано на рис. 2.20.



Рис. 2.20. Схема вимірювання параметрів плівок

Розглянемо прямокутний хвилевід з розмірами поперечного перерізу a і b відповідно (рис. 2.20). Діелектрична основа товщиною d_s з плівкою товщиною d_f розміщується вздовж хвилеводу так, що межа поділу основа–плівка відповідає координаті x = a/2. Аналіз хвильових процесів у вимірювальній камері можна виконати з використанням уявлення про поздовжні хвилі. Накладаючи граничні умови на металевих стінках хвилеводу та використовуючи метод частинкових областей для «зшивання розв'язків» на межах поділу середовищ (рис. 2.21), отримуємо систему рівнянь щодо поперечних хвильових чисел та початкових фаз.



Рис. 2.21. Поперечний переріз хвилеводу з вимірюваним зразком Для показаного на рис. 2.21 випадку ця система має вигляд:

$$\begin{bmatrix} \cos\left(\beta_{3_{1}}\left(\frac{a}{2}-d_{1}\right)-\varphi_{x_{1}}\right) & -\cos\left(\beta_{2}\left(\frac{a}{2}-d_{1}\right)-\varphi_{x_{2}}\right) & 0 & 0 \\ \beta_{3_{1}}\sin\left(\beta_{1}\left(\frac{a}{2}-d_{1}\right)-\varphi_{x_{1}}\right) & -\beta_{2_{2}}\sin\left(\beta_{2_{2}}\left(\frac{a}{2}-d_{1}\right)-\varphi_{x_{2}}\right) & 0 & 0 \\ 0 & \cos\left(\beta_{2_{2}}\left(\frac{a}{2}-q_{1}\right)-\varphi_{x_{2}}\right) & -\cos\left(\beta_{3_{2}}\left(\frac{a}{2}-\varphi_{x_{3}}\right)\right) & 0 & 0 \\ 0 & \cos\left(\beta_{2_{2}}\left(\frac{a}{2}-\varphi_{x_{2}}\right)\right) & -\cos\left(\beta_{3_{3}}\left(\frac{a}{2}-\varphi_{x_{3}}\right)\right) & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{2_{2}}\sin\left(\beta_{2_{2}}\left(\frac{a}{2}-\varphi_{x_{3}}\right)\right) & -\cos\left(\beta_{3_{4}}\left(\frac{a}{2}+d_{2}\right)-\varphi_{x_{3}}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{3_{3}}\sin\left(\beta_{3_{3}}\left(\frac{a}{2}+d_{2}\right)-\varphi_{x_{3}}\right) & -\cos\left(\beta_{4_{3}}\left(\frac{a}{2}+d_{2}\right)-\varphi_{x_{4}}\right) \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{3_{3}}\sin\left(\beta_{3_{3}}\left(\frac{a}{2}+d_{2}\right)-\varphi_{x_{3}}\right) & -\beta_{4_{4}}\sin\left(\beta_{4_{4}}\left(\frac{a}{2}+d_{2}\right)-\varphi_{x_{4}}\right) \\ \end{array}\right)$$
(2.25)

142

де β_{xi} — поперечне хвильове число в напрямку осі Ох в *i*-й ділянці; φ_{xi} — відповідні початкові фази.

Ділянки *I* і 4 мають однакові електромагнітні властивості, тому $\beta_{x1} = \beta_{x4}$. Крім того, невідомі фази ϕ_{x1} і ϕ_{x4} можуть бути знайдені з граничних умов для тангенціальних складових електричного поля на металевих стінках хвилеводу. Враховуючи граничні умови, систему (2.25) остаточно можна звести до нелінійного рівняння відносно хвильового числа β_{x3} :

$$\beta_{x3} \operatorname{tg}\left(\beta_{x3}\left(\frac{a}{2}+d_{2}\right)-\varphi_{x3}\right)+\beta_{x1} \operatorname{ctg}\left(\beta_{x1}\left(-\frac{a}{2}+d_{2}\right)\right)=0, \quad (2.26)$$

де $\beta_{x3} = \sqrt{\varepsilon_f k^2 - \gamma^2}$ – поперечне хвильове число в плівці; ε_f – діелектрична проникність плівки; γ – комплексна стала поширення;

$$\varphi_{x3} = \beta_{x3} \frac{a}{2} - \operatorname{arctg}\left(\frac{\beta_{x2}}{\beta_{x3}} \operatorname{tg}\left(\beta_{x2}\left(\frac{a}{2} - d_{1}\right) - \varphi_{x2}\right)\right);$$

$$\varphi_{x2} = \beta_{x2}\left(\frac{a}{2} - d_{1}\right) + \operatorname{arctg}\left(\frac{\beta_{x1}}{\beta_{x2}} \operatorname{ctg}\left(\beta_{x1}\left(\frac{a}{2} - d_{1}\right)\right)\right).$$

Рівняння (2.26) розв'язують чисельно на комплексній площині з розділенням дійсних і уявних частин. Знайдену таким чином величину сталої поширення в ділянці вимірюваного зразка використовують для розрахунку параметрів плівки.

Для вимірювання досліджуваний зразок розміщують у хвилеводі, як показано на рис. 2.20. Для забезпечення надійного контакту зі стінками хвилеводу грані зразка, які до них прилягають, покривають срібною пастою. Крім того, вимірювальна камера обладнана рухомим притискачем у вигляді прямокутної площинки розмірами 25×1,5 мм, яка може переміщуватися за допомогою гвинта (рис. 2.22) і в такий спосіб забезпечує надійний контакт вимірюваного зразка зі стінками хвилеводу.

За допомогою векторного панорамного вимірювача знімаються калібровані частотні залежності S-параметрів: S_{11} під час вимірювання у короткозамкненому хвилеводі або S_{11} і S_{21} під час двопортових вимірювань. Зібрані дані є надлишковими, що дає змогу підвищити точність отримуваних результатів за допомогою спеціальної процедури оброблення результатів вимірювання, подібної до (2.22). При цьому електрофізичні параметри підкладки вважаються відомими і визначаються на основі попередніх вимірювань.



Рис. 2.22. Камера для вимірювання тонких плівок

Виміряну залежність коефіцієнта відбиття у короткозамкненому хвилеводі із змонтованою для вимірювання діелектричною основою, виготовленою із [100] монокристала MgO, показано на рис. 2.23.



Рис. 2.23. Виміряна залежність коефіцієнта відбиття у короткозамкненому хвилеводі з діелектричною (MgO) основою, розміри основи 22×10 мм, товщина 510 мкм: Ф – виміряна; — розрахована
Низькі діелектричні втрати MgO зумовлюють високий, близький до повного, рівень відбиття. Однак метод проявляє високу чутливість до фази відбитого сигналу, яка, у свою чергу, дозволяє з високою точністю оцінити діелектричну проникність основи.

Усереднені параметри численних вимірювань діелектричних основ становлять $\varepsilon' = 9,9$, $tg\delta = 3 \cdot 10^{-4}$, які добре узгоджуються з даними багатьох авторів. Остання величина відображає граничні можливості методу. Менші величини діелектричних втрат зумовлюють вищі коефіцієнти відбиття. За таких умов інструментальна похибка вимірювань значно зростає і унеможливлює розрізнення менших величин діелектричних втрат.

Для експериментального дослідження тонкі (0,3...1 мкм) плівки композиту BST різних складів наносилися на основи з оксиду магнію за допомогою лазерного напилення, що забезпечувало дотримання стехіометрії. Типову залежність коефіцієнта відбиття короткозамкненого хвилеводу під час вимірювання тонких плівок показано на рис. 2.24.



Рис. 2.24. Виміряна залежність коефіцієнта відбиття у короткозамкненому хвилеводі з плівкою BST завтовшки 0,84 мкм на MgO основі завтовшки 510 мкм, параметри плівки ε' = 445, tgδ = 0.05: ✿ – виміряна;— розрахована

Усереднені дані вимірювання тонких сегнетоелектричних плівок хвилевід цим методом наведено у табл. 2.5.

В усіх вимірюваннях діелектричні основи MgO завтовшки 510 мкм.

Таблиця 2.5

Плівка	Товщина, мкм	ε′	tgδ
$Ba_{x}Sr_{1-x}TiO_{3}$ (60/40)	0.84	445	0.05
$Ba_{x}Sr_{1-x}TiO_{3}$ (60/40)	0.5	360	0.06
$Ba_{x}Sr_{1-x}TiO_{3}$ (70/30)	1.0	160	0.011
Ba _x Sr _{1-x} TiO ₃ (70/30), після випалювання	1.0	210	0.011

Параметри сегнетоелектричних плівок, виміряні хвилевідним методом



МІКРОХВИЛЬОВІ СПЕКТРИ РІЗНИХ МАТЕРІАЛІВ

іелектрики застосовують у надвисокочастотній техніці як конструкційні матеріали, як середовища для передавання НВЧ сигналів та перетворення сигналів (фільтрація, модуляція, детектування і т. ін.). У техніці НВЧ застосовують найрізноманітніші діелектрики – кераміку, кристали, ситали, полімери і композити.

У багатьох випадках потрібні «радіопрозорі» матеріали з дуже низькими діелектричними втратами та низькою діелектричною проникністю. Такими є, наприклад, НВЧ композити типу «кераміка – повітря» (пінокераміка), які залежно від щільності мають діелектричну проникність є = 1,2...2,5, а також композити «полімер – повітря» (НВЧ пінопласт) з є = 1,05...1,3. Наприклад, на рис. 3.1 подано результати НВЧ дослідження пінокераміки, виготовленої на основі оксиду алюмінію.





У широкому температурному інтервалі значення $\varepsilon \approx 1,47$ майже не змінюється, однак діелектричні втрати зростають з підвищенням температури.

У ряді випадків (для військової і космічної техніки) радіопрозорі НВЧ матеріали повинні мати підвищену діелектричну проникність ($\varepsilon = 5...10$) за низьких діелектричних утрат, високої механічної міцності і термостійкості понад 1000 ° С. Такі матеріали виготовляють, наприклад, із ситалів (див. підрозд. 3.5).

Серед поширених мікрохвильових діелектриків важливе місце посідають полімери. Їх використовують як конструкційні матеріали та підкладки для мікросхем НВЧ як у чистому вигляді, так і як основу для композитів, наповнених частинками твердих діелектриків. На мікрохвилях широко використовують полімери: *тефлон* ($\varepsilon = 2,02$, tg $\delta < 10^{-4}$), *поліетилен* ($\varepsilon = 2,26$, tg $\delta < 10^{-4}$) та *полістирол* ($\varepsilon = 2,54$, tg $\delta = 3 \cdot 10^{-4}$). Температурну залежність параметрів полістиролу показано на рис. 3.2.



Температура, °С



Діелектричні матеріали широко застосовують для виготовлення таких елементів НВЧ, як основи для мікросмужкових ліній, електричні конденсатори, ДР, а також як елементи фазообертачів. Для таких технічних застосувань насамперед необхідні низькі втрати електромагнітної енергії і висока температурна стабільність властивостей діелектриків (сталість є у разі зміни температури). У техніці НВЧ застосовують деякі напівпровідники та найрізноманітніші діелектрики – кераміку, кристали, ситали, полімери і композити. Вимога НВЧ техніки – поєднати в одному матеріалі велику діелектричну проникність із термостабільністю ($TK\varepsilon \rightarrow 0$) за неодмінної умови малих НВЧ утрат, на перший погляд, є фізично суперечливою. Справді, велике значення є без істотного поглинання діелектриком електричної енергії на частотах 1...100 ГГц у кристалах і полікристалах може бути реалізовано тільки за рахунок *малоінерційних механізмів* поляризації, а вони (за рідкісним винятком) не можуть забезпечити великої і незалежної від температури величини є.

Такими механізмами поляризації можуть бути тільки *оптична* (електронна) й *інфрачервона* (фононна) поляризація. Інші механізми поляризації або не роблять істотного внеску в діелектричну проникність у НВЧ діапазоні (є_{нвч}), або ж призводять до дисперсії є, яка є причиною значних діелектричних втрат. Тому звичайний метод технологічного керування електричними властивостями твердих речовин – уведення домішок, регулювання концентрації дефектів – у випадку НВЧ діелектриків непридатний, оскільки він зумовлює підвищення втрат.

Діелектричні втрати у НВЧ матеріалах можуть мати різну природу. Механізми розсіювання фононів (див. підрозд. 1.4) можуть бути основними механізмами втрат лише для високоякісних монокристалів (наприклад, сапфіру або кварцу) і фононний внесок у втрати від цих механізмів зазвичай не перевищує tgδ ~ 10⁻⁵.

Впливом електропровідності на втрати енергії в діапазоні НВЧ звичайно можна знехтувати. Навіть напівпровідники типу кремнію й арсеніду галію (якщо вони не леговані спеціально) – у мікроелектроніці НВЧ використовують як високодобротні діелектричні основи. Основним механізмом утрат керамічних НВЧ матеріалів можна вважати дефекти кристалічної структури та наявність полярних фаз.

3.1. Параметри напівпровідників на мікрохвилях

Оскільки у мікрохвильовій інтегральній електроніці напівпровідник часто виконує роль діелектрика – підкладки, в якій поширюються електромагнітні хвилі, – то вкрай необхідно враховувати саме *діелектричні параметри* напівпровідників, які по-різному виявляються за різних частот і різних температур.

Що стосується діелектричної проникності є, то її природа в кристалах германію, кремнію й алмазу – чисто електронна. Тому зміна є зі зміною частоти в атомних кристалах германію Ge, кремнію Si та алмазу С можлива тільки на *оптичних частотах* (вищих за частоту 10^{15} Гц), а на мікрохвилях цей параметр *від частоти не залежить*. Електронна поляризація не робить внеску у втрати мікрохвильової енергії; втрати залежать від електропровідності. Тому поглинання мікрохвильової енергії більше для низькоомних (легованих) кристалів, що особливо відчувається на початку НВЧ діапазону.

У широко застосовуваних на НВЧ частково іонних кристалах – напівпровідниках групи $A^{III}B^{v}$, типовим представником яких є арсенід галію GaAs, крім електронної поляризації спостерігається і невеликий внесок у величину є від іонної поляризації. Цей механізм відповідає інфрачервоним частотам – близько частоти 10^{13} Гц, і тому нижче від частоти 10^{12} Гц не приводить до дисперсії є, а це означає, що істотних втрат немає. Таким чином, навіть у субміліметровому діапазоні (до частоти 10^{12} Гц) якої-небудь частотної зміни є у напівпровідниках $A^{III}B^{v}$, як і в кристалах групи алмазу, очікувати не доводиться. Водночас електрична добротність як високорезистивного кремнію, так і високорезистивного арсеніду галію на сантиметрових і міліметрових хвилях достатньо висока для їх застосування як хвилеводів і резонансних НВЧ елементів.

3.1.1. Мікрохвильові дослідження кремнію та арсеніду галію

Вимірювання, проведені на мікрохвилях до частоти, близької до 600 ГГц, показали незмінність діелектричної проникності зі зміною частоти як для кремнію, так і для арсеніду галію (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Мікрохвильові дослідження діелектричної проникності кремнію (з концентрацією донорів $n \sim 10^{13}$ см⁻³) і арсеніду галію (з концентрацією донорів $n \sim 10^6$ см⁻³)

Така ж незалежність від частоти характерна для германію ($\varepsilon = 16$), фосфіду галію ($\varepsilon = 8,5$), антимоніду індію ($\varepsilon = 17,5$), селеніду цинку ($\varepsilon = 8,1$), сульфіду цинку ($\varepsilon = 8,3$), телуру ($\varepsilon = 23$), кристалічного селену ($\varepsilon = 10,4$), аморфного селену ($\varepsilon = 6$). Ці напівпровідники вимірювалися на частоті близько 10 ГГц за температури близько 300 К.

Однак діелектрична проникність напівпровідників на НВЧ *змі*нюється зі зміною температури. Температурні вимірювання на частоті близько 300 ГГц (а такі вимірювання можливі тільки на міліметрових хвилях) показали, що відповідно до теорії діелектрична проникність напівпровідників збільшується з підвищенням температури. Значення є тим більше, чим вужча заборонена зона. Оскільки з підвищенням температури ширина забороненої зони напівпровідників зменшується, то й величина є напівпровідників зростає з підвищенням температури (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Температурна залежність є кремнію і арсеніду галію на частоті 300 ГГц

Що стосується *втрат енергії* в матеріалах на НВЧ, то їх зручно подавати у вигляді *комплексної* діелектричної проникності: $\varepsilon^* = \varepsilon' - \varepsilon''$, де проникність $\varepsilon' = \varepsilon$, а коефіцієнт втрат $\varepsilon'' = \varepsilon tg\delta$ (див. підрозд. 1.4). У кремнії коефіцієнт втрат ε'' залежить *винятково від провідності* σ та частоти v: $\varepsilon'' = \sigma/(2\pi v \varepsilon_0)$. Відповідно тангенс кута втрат також залежить від електропровідності та частоти: $tg\delta = \sigma/(2\pi v \varepsilon_0)$. Тому у високорезистивному кремнії за температури близько 300 К на частоті 1 ГГц $tg\delta \approx 10^{-3}$, тобто такий кремній на НВЧ – уже діелектрик. На частоті 10 ГГц у тому ж кремнії tg $\delta \approx 10^{-4}$, саме тому з кристалів кремнію можна виготовляти навіть ДР з високою добротністю.

Однак провідність (і втрати) високорезистивного кремнію різко підвищується зі зростанням температури. Дослідження частотної залежності втрат краще подавати у вигляді НВЧ вимірювань електропровідності – першопричини втрат (рис. 3.5).

З наведених даних випливає очевидний результат – практична незалежність мікрохвильових втрат кремнію від частоти v за температури до 500 К. Водночас залежність $\sigma(v)$ у кремнії за температури 300 К, очевидно, зумовлена зниженням *рухливості електронів* у кремнії на терагерцових частотах.

Що стосується «зростання $\sigma(v)$ » в арсеніді галію, то насправді на це поглинання енергії міліметрових хвиль впливає не рух електронів, а *високочастотний релаксаційний процес*, що приводить насправді до зростання є"(v), але у використаному поданні втрат як « $\sigma(v)$ » це зростання приписується величині $\sigma = \varepsilon'' 2\pi v \varepsilon_0$.



Рис. 3.5. Частотна залежність провідності кремнію ($n \sim 10^{13}$ см⁻³) і арсеніду галію ($n \sim 10^6$ см⁻³) за різних температур

Природа такої високочастотної діелектричної релаксації в кристалах $A^{III}B^V$ полягає у тому, що вони є п'єзоелектриками. Тому мікрохвильове збудження оптичних фононів в арсеніді галію приводить (через електромеханічний зв'язок у кристалі) до «просочування» частини електромагнітної енергії оптичних фононів у «тепловий резервуар» акустичних фононів (тобто відбувається взаємодія акустичних і оптичних мод коливань).

Наслідком є те, що на відміну від кремнію, де НВЧ добротність кристала тільки зростає з підвищенням частоти, в арсеніді галію на міліметрових хвилях втрати залишаються не дуже малими і зі зростанням частоти навіть збільшуються. Цю обставину слід враховувати під час проектування мікрохвильових інтегральних пристроїв.

Температурні залежності втрат кремнію й арсеніду галію на частотах до 100 ГГц показано на рис. 3.6.



Рис. 3.6. Температурна залежність НВЧ утрат кристалів кремнію $(n \sim 10^{13} \text{ см}^{-3})$ і арсеніду галію $(n \sim 10^6 \text{ см}^{-3})$ на довжинах хвиль 30 см (1 ГГц), 3 см (10 ГГц) і 3 мм (100 ГГц)

У цьому частотному діапазоні релаксаційний процес в арсеніді галію ще помітним чином не позначаються, і тому втрати зумовлені температурною залежністю власної провідності (експоненціальне зростання).

Оскільки ширина забороненої зони арсеніду галію значно вища, ніж кремнію, то й термостабільність НВЧ пристроїв на кристалах GaAs набагато вища, ніж у випадку високорезистивного кремнію. Це важливо для застосування цих напівпровідників у мікрохвильових пристроях – не тільки в активних приладах (підсилювачах і генераторах), але й у хвилеводах – підкладках мікросмужкових або копланарних ліній.

3.1.2. Напівпровідники з нестійким електронним спектром (TTF–TCNQ)

Кристали з високою густиною екситонних станів перспективні для виготовлення високотемпературних надпровідників. Проте розглянемо таку експериментальну ситуацію, коли замість надпровідності в них виникає діелектрична фаза з *незвичайно високою діелектричною проникністю* у діапазоні НВЧ.

плянемо таку експериментальну ситуацію, коли замість надпровідності в них виникає діелектрична фаза з незвичайно високою діелектричною проникністю у діапазоні НВЧ. У відомих надпровідниках – металах і металевих сплавах – фазовий перехід у надпровідний стан теоретично обмежено температурами 25...30 К, оскільки притягання між електронами провідності, які утворюють куперовські пари, зумовлено взаємодією електронів із граткою, тобто електрон-фононним зв'язком. Проте теоретичні передумови свідчать про принципово іншу можливість притягання електронів – механізм екситонного обміну. Такий механізм дає змогу отримувати надпровідність навіть за температури 300 К. Натепер високотемпературна надпровідність досягла значення близько 160 К.

Пу опримувати надпровідність навть за температури 500 К. патепер високотемпературна надпровідність досягла значення близько 160 К. Поняття «екситон» щодо можливої надпровідності варто трактувати ширше. Це будь-які поляризаційні порушення в електронній підсистемі кристала, зокрема різні коливальні моди об'ємного або поверхневого типу. Оскільки класичними надпровідниками є метали, а екситони можуть поширюватися тільки в діелектриках, то екситонний надпровідник має бути *одночасно і металом, і діелектриком,* тобто системою «кристал у кристалі». При цьому металева підсистема такого складного кристала забезпечує вільний рух електронів, а діелектрична підсистема являє собою середовище для поширення екситонів, які зв'язують електронні пари. Для опису екситонного механізму надпровідності теоретично

запропоновано дві основні системи – одновимірну і двовимірну. 1. **Одновимірна система** (1*D*, модель Літла), що являє собою, наприклад, довгу добре провідну молекулу з бічними радикалами, які легко поляризуються й можуть забезпечити притягання елект-ронів провідності за допомогою екситонних збуджень. Наявність екситонних збуджень уможливлює появу високотемпературної надпровідності, оскільки вони компенсують кулонівське відштовхування електронів.

2. Двовимірна система (2D, «сандвіч», модель Гінзбурга), що складається з «металевої» плівки, оточеної з обох боків діелектричними шарами, по яких відбувається екситонний обмін, що сприяє утворенню куперівських пар електронів і високотемпературної надпровідності металевої плівки.

Експериментальна перевірка обох моделей була успішною, хоча високотемпературна надпровідність виявляється в більш складних високотемпературна надпровідніств виявляєтвся в ольвії складних системах. Однак у деяких випадках за високої температури (50...150 К) спостерігалася лише парапровідність (рис. 3.7, *a*), за якої провідність $\sigma(T)$ у температурний пік значно перевищує навіть про-відність металів типу міді або срібла. Можливо, що цю високу провід-

ність зумовили флуктуації надпровідного стану. Особливо важливо відзначити, що у кристалах, у яких за темпера-тури, вищої від температури фазового переходу T_{κ} , спостерігається парапровідність, а нижчої від T_{κ} – аномально висока діелектрична проникність (рис. 3.7, *a*, крива 3), яка мало змінюється з підвищенням температури. Електричні властивості 1*D* і 2*D* систем виявилися надзвичайно цікавими не тільки для теорії фазового переходу, але й для нових застосувань в електроніці. У процесі останніх досліджень визначено декілька класів квазіодновимірних і квазідвовимірних визначено декілька класів квазіодновимірних і квазідвовимірних кристалів з різкою анізотропією є і σ та з різними структурними фа-зовими переходами, зумовленими нестійкістю електронного спектра й електрон-фононною взаємодією. Розглянемо спочатку квазіодно-вимірну (розмірністю 1*D*) металеву ґратку. Розрахунки показують, що умови одновимірності й «металевий» характер провідності за низьких температур несумісні: одновимірна система атомів металів будь-якої валентності в основному стані (T = 0) має набувати влас-тивостей діелектрика. Реальні квазіодновимірні електропровідні системи зі зниженням температури також здебільшого перетворюються в діелектрики.



Рис. 3.7. Особливості фазових переходів кристалів TTF – TCNQ: a – температурні залежності провідності $\sigma_3(I)$, магнітної сприйнятливості $\chi_3(2)$ і діелектричної проникності $\varepsilon_3(3)$; δ – фазовий перехід енергетичної щілини Δ у розподілі густини станів електронів ρ ; e – енергетична щілина в електронному спектрі квазіодновимірного кристала

Температурну залежність провідності для одного з найбільше вивчених одновимірних провідників – електропровідного полімеру ТТF–TCNQ – показано на рис. 3.7. Плоска молекула-іон TCNQ[–] має сильні акцепторні властивості й може утворювати солі з полегшеним електронним перенесенням заряду. Серед багатьох таких солей зі квазіодновимірною структурою слід відзначити добре провідну за температури 300 К сполуку TCNQ[–] з TTF⁺, що відіграє роль катіона. Натепер досліджено багато кристалів-полімерів цього типу, які утворюють цілий клас квазіодновимірних металів, більшість з яких переходить за низьких температур у діелектричну фазу. Такі ж переходи спостерігалися і в іншому класі квазіодновимірних кристалів – ціанових комплексах платини (кристали КСР).

Голчасті кристали типу TTF-TCNQ мають різку анізотропію електричних властивостей. За високих температур (з боку металевої фази) провідність TTF–TCNQ уздовж (σ_3) і впоперек (σ_1) голчастого кристала розрізняється приблизно в 500 разів, а в точці фазового переходу відношення σ_3/σ_1 досягає 10^5 .

За низьких температур (з боку діелектричної фази) провідність TTF–TCNQ мала, але стає різкоанізотропною діелектрична проникність. У діапазоні НВЧ (за частоти 100 ГГц) за температури T = 4,2 К, коли низькочастотні релаксаційні процеси вже не можуть робити діелектричного внеску, у TTF–TCNQ $\varepsilon_3 = 3200$, а $\varepsilon_1 = 6$.

За низьких температур надзвичайно високе значення ε_3 у TTF-TCNQ *нагадує властивості параелектриків типу зміщення*. У титанаті стронцію або танталаті калію спостерігається високе значення ε (10³...10⁴), яке не має НВЧ дисперсії, оскільки ε зумовлено «м'яким фононом», тобто динамічною нестійкістю кристалічної гратки. Однак у випадку TTF-TCNQ причина великого значення $\varepsilon \sim 10^3$ полягає в особливостях *електронного спектра*.

Магнітна сприйнятливість кристалів типу TTF–TCNQ мала й у всьому інтервалі температури залишається діамагнітною (рис. 3.7, a), що істотно відрізняється від розглянутих вище 3D-розмірних кристалів типу V₂O₅, у яких також відбувається фазовий перехід «метал – діелектрик», але з антиферомагнітним упорядкуванням низько температурної фази.

Отже, у цьому разі перехід не може бути переходом мотівського типу, оскільки низькотемпературна фаза відповідає діелектрику з повністю заповненою валентною зоною.

Фононний спектр квазіодновимірних кристалів, як випливає з експериментальних даних про розсіювання нейтронів, характеризується «провалом» у дисперсійній залежності $\omega(k)$ за визначеного значення квазіімпульсу фононів $p = \hbar k$. Цю аномалію Кона спричиняє електрон-фононна взаємодія і спостерігається під час квазіімпульсу фононів, що дорівнює подвоєному ферміївському квазіімпульсу електронів ($k = 2k_F$).

В одновимірних металах поверхня Фермі складається з двох площин: $+2k_F$ та $-2k_F$. Процеси розсіювання електронів зі збереженням енергії відбуваються тільки між цими площинами і супроводжуються зміною імпульсу на $2\hbar k_F$.

Саме за цього значення імпульсу максимально виявляється електрон-фононний зв'язок.

У кристалах TTF–TCNQ, так само, як і в інших квазіодновимірних кристалах – КСР, аномалія Кона («провал» у залежності $\omega(k)$) у міру зниження температури й наближення до фазового переходу стає гігантською. Ця аномалія в кінцевому підсумку приводить до помноження елементарної комірки під час фазового переходу із відщепленням оптичної гілки (або гілок).

Одна з відщеплених гілок виявляється «м'якою», і саме вона зумовлює зв'язок фононного спектра з хвилями зарядової густини, що й приводить до високого значення ε_3 , нижчого від температури фазового переходу (рис. 3.8).



Рис. 3.8. Зміни у фононному спектрі: a – залежний від температури «провал» (аномалія Кона); δ – перетворення в нуль частоти моди за хвильового вектора, що дорівнює $k = \pi/2a$; e – три оптичні моди в новій фазі зі зменшеною учетверо зоною Бріллюена, з них дві «м'які» моди (O_1 і O_2), та модульована структура в одновимірному кристалі (a', δ , e'), що зумовлює зв'язані електрон-фононні моди в одновимірному кристалі

У міру наближення до фазового переходу із боку металевої фази на акустичній гілці одновимірного металу поступово виявляється конівська аномалія (рис. 3.8, *a*). Для спрощення моделі аномалію Кона тут показано за хвильового вектора, що дорівнює $k = \pi/2a$, але насправді такий збіг може бути тільки випадковим і в дійсності не спостерігається. Проміжний випадок розщеплення гілок показа-но на рис. 3.8, *б*: з акустичної гілки, що занулюється, створюються три оптичні й одна нова акустична. Із рис. 3.8, *в* видно, що після фазового переходу елементарна комірка збільшилася в чотири ра-зи, а деякі з відщеплених оптичних гілок (O_1 і O_2) є м'якими. У вихідній комірці одновимірного металу (рис. 3.8, *a*) всі вузли

зи, а деякі з відщеплених оптичних гілок (O_1 і O_2) є м'якими. У вихідній комірці одновимірного металу (рис. 3.8, *a*) всі вузли «нейтральні» й електронна густина розподілена рівномірно. Нижче від фазового переходу атоми зміщуються: у подвоєній комірці вони групувалися б по два (рис. 3.8, *б*), у розглянутому ж випадку – по чотири (рис. 3.8, *в*, що відповідає рис. 3.8, *б*). Це й зумовлює пере-розподіл електронної густини: в ділянці «згущень» атомів ця гус-тина підвищується і виникає негативний ефективний заряд, а в ді-лянці «розріджень» – позитивний. Створюється *хвиля електронної густини*, довжина якої у цьому (ідеалізованому) разі виявляється співмірною з параметром кристалічної гратки (відрізняється точно в чотири рази) в чотири рази).

Однак у загальному випадку, який реалізується у всіх відомих експериментах, конівська аномалія виникає не тоді, коли $k = \pi/2a$, а *в довільній точці зони Бріллюена*, і структура виявляється моду-

в довільній точці зони Бріллюена, і структура виявляється моду-льованою (неспівмірною параметру вихідної ґратки). Аномалії Кона у фононному спектрі характерні і для квазіодно-вимірних надпровідних металів та сплавів, у яких електрон-фононна взаємодія також є основною причиною фазового перехо-ду. Однак у розглянутому випадку нестійкість типу аномалії Кона приводить не до надпровідності, а до появи *діелектричної* фази з надвисокою проникністю. Ця діелектрична (низькотемпературна) фаза «квазіодновимірного металу» має деякі властивості, аналогіч-ні надпровідникам: у такому діелектрику утворюється щілина в енергетичному спектрі електронів (рис. 3.8, δ), але парна взаємодія електронів і дірок виникає з різних зон, у той час, як куперівська взаємодія в надпровідниках – між електронами однієї зони. Квазіодновимірні системи з радикалів з металевим характером провідності належать до діелектриків з нетривким електронним спектром, котрі за підвищених температур перетворюються в мета-159

ли. Провідність, що спостерігається за НВЧ частот, свідчить про їх подібність до надпровідників, а конівська аномалія – про електронну природу переходу.

Теорію одновимірних провідних систем було розроблено задовго до їх експериментальної реалізації. Уперше Паєрлс показав, що структура одновимірного металу зі зниженням температури має змінитися так, щоб він перетворився в діелектрик.

Кристалічна гратка внаслідок цього перебудовується. Викликані електрон-фононною взаємодією зміни в параметрах гратки розщеплюють частково заповнену зону одновимірного металу (рис. 3.7, *a*) на цілком заповнену зону й порожні підзони, що відповідає діелектрику. У теорії Паєрлса не враховувалася кулонівська взаємодія електронів. Однак з теорії Мотта випливає, що така взаємодія тільки сприяє низькотемпературній нестійкості металевої фази. Дефекти кристалічної ґратки також сприяють виникненню діелектричної фази з металевої фази.

В електронному спектрі паєрлсівського діелектрика утворюється енергетична щілина Δ (див. рис. 3.7, δ), що зі зниженням температури збільшується, наближуючись до максимуму за температури T = 0 К. Така залежність $\Delta(T)$ ще більше розширює аналогію між фазовими переходами метал – діелектрик і метал – надпровідник. Крім того, явище «парапровідності» (крива *I* на рис. 3.7, *a*) можна трактувати як флуктуації надпровідної фази, які відбуваються на межі переходу квазіодновимірного металу у високополяризований діелектрик. Цей перехід виявляється *неспівмірним*, оскільки величина $2k_F$ не кратна π/a (*a* – параметр ґратки в електропровідній «металевій» фазі). Хвилі зарядової густини в модульованій структурі утвореного діелектрика зумовлюють великий малоінерційний високочастотний внесок у величину діелектричної проникності.

На властивості одновимірної (1*D*) структури в околі фазового переходу сильно впливають флуктуації. Теоретично для порушення далекого впорядкування в такій структурі достатньо, щоб розрив упорядкування стався тільки в одній точці. Але в реальних *квазіодновимірних* структурах (вони тонкі, голчасті, але все-таки макроскопічні за товщиною кристали) ситуація змінюється, і стійкість системи до флуктуацій істотно підвищується через взаємодію між сусідніми «нитками» такої структури. Ступінь «тривимірності» якісно оцінюється анізотропією є або σ цих кристалів. Тривимірні взаємодії не тільки «гасять» флуктуації, але й можуть стримувати паєрлсівський перехід.

Таке стримування в деяких квазіодновимірних структурах, певно, й уможливлює появу надпровідності: наприклад, полімер $(SN)_x$ – квазіодновимірний надпровідник, діелектрична фаза в якому не виникає імовірно тому, що цей надпровідник має дуже малу температуру надпровідного переходу: T = 0,3 К. Вплив флуктуацій на фазовий перехід метал-діелектрик міні-

Вплив флуктуацій на фазовий перехід метал-діелектрик мінімальний у звичайних тривимірних 3D-структурах, для порушення упорядкованості яких мають відбуватися розриви на цілій поверхні в кристалі. 2D-структури щодо стійкості до флуктуацій є проміжними, оскільки для порушення упорядкованості в них потрібний флуктуаційний «розрив» періодичності на лінії (а не в точці, як для lD-структур). Тому в квазідвовимірних структурах імовірність досягнення надпровідного стану вища (а ймовірність появи високополяризованого діелектрика нижча), ніж у разі квазіодновимірних систем. Двовимірні (2M) структури метал-діелектрик натепер також реалізовані, причому не тільки на макроскопічному рівні (у вигляді плівок металу і плівок діелектрика, що чергуються), але й на мікроскопічному – створюють атомні шари. Останні становлять найбільший інтерес як системи з електрон-

Останні становлять найбільший інтерес як системи з електронфононною нестійкістю, яка спричиняє фазовий перехід. Саме в 2D-структурах виявлено високотемпературну надпровідність (що відкриває великі можливості для технічних застосувань у кріогенній електроніці), але їхні діелектричні властивості досліджено недостатньо.

Електрон-фононна нестійкість у двовимірних системах, як і в одновимірних, підвищена, унаслідок чого в них відбуваються фазові переходи, аналогічні паєрлсівському. Але якщо в *ID*-структурах найбільш типові переходи метал – напівметал – діелектрик, то в 2*D*-структурах – метал – напівметал. Механізм цих переходів також зумовлюється електрон-фононною взаємодією.

Для мікрохвильових властивостей матеріалів найважливішим є той факт, що специфічний електронний механізм поляризації, який спонтанно виникає нижче від температури паєрлсівського переходу, може привести до *термостабільної діелектричної проникності* є > 2000 без дисперсії на мікрохвилях і з невеликим значенням втрат.

3.2. Діелектричні властивості іонних кристалів і полікристалів

Більшість з діелектричних матеріалів, що використовуються у мікрохвильовому діапазоні, складають іонні кристали і полікристали. Це зумовлено тим, що в таких матеріалах вдається поєднати необхідні технічні властивості НВЧ діелектриків – низькі втрати і термостабільність.

Під час виведення рівняння Лоренца (1.14), що описує дисперсію $\varepsilon(\omega)$ для пружних механізмів поляризації, передбачалося, що поле *F*, яке діє на іони, дорівнює середньому макроскопічному полю *E*. Для твердих тіл, у тому числі для іонних кристалів, для визначення діючого поля необхідно враховувати поправку Лоренца:

$$F = \frac{1}{3\varepsilon_0} P.$$

Перепишемо диференціальне рівняння (1.9) для поляризованості ті *P* = *nqx* з урахуванням цієї поправки:

$$\ddot{P} + \frac{c}{m}P = \frac{nq^2}{m} \left(E + \frac{1}{3\varepsilon_0}P \right),$$

або

$$\ddot{P}+\omega_0^2P=\frac{nq^2}{m}E\,,$$

де

$$\omega_0^2 = \frac{1}{m} \left(c - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0} \right).$$

Таким чином, для інфрачервоної поляризації іонних кристалів, у дисперсійному рівнянні Лоренца

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}$$
(3.1)

параметр $\omega_0 = \omega_{TO}$, тобто характеризує частоту поперечних оптичних фононів у діапазоні довгих хвиль.

Відповідно діелектричний внесок інфрачервоної поляризації дорівнює:

$$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_{TO}^2} = \frac{nq^2}{c - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0}}.$$
(3.2)

Таким чином, іонна (інфрачервона) поляризація впливає на діелектричні властивості кристалів тим сильніше, чим вищий ефективний заряд іонів q і чим менший коефіцієнт пружного зв'язку іонів с. Вираз (3.2) дозволяє виконати кількісний розрахунок інфрачервоного внеску у величину діелектричної проникності. Справді, концентрацію іонів *п* можна знайти з даних про густину кристала, m – це зведена маса коливних іонів, q – заряд іонів і ω_{TO} – частота «залишкових» променів, яку можна визначити з експерименту за багаторазовим відбиттям інфрачервоних хвиль від поверхні кристала. Значення коефіцієнта пружного зв'язку іонів с обчислюють за макроскопічними пружними властивостями. Однак у більшості іонних кристалів сумарна діелектрична проникність виявляється недостатньо великою: $\varepsilon_{HBY} = \varepsilon_{out} + \varepsilon_{IY} = 6...12$, тому серед простих іонних кристалів (лужно-галоїдних) важко вказати речовини, перспективні для застосування у мікроелектроніці НВЧ. Параметри більшості лужно-галоїдних кристалів і деяких іонних кристалів наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Лужно-галоїдні кристали	ε _{HB} y	ε _{опт}	Іонні криста-	Є _{НВЧ}	ε _{опт}
			ЛИ		
LiF	9,3	1,92	SrF_2	7,7	2,08
NaCl	5,6	2,25	ZnS	8,3	5,07
NaBr	6,0	2,62	CaF ₂	8,4	1,99
KCl	4,7	2,13	MgO	9,8	2,95
КВг	4,8	2,33	CuCl	10	3.57
RbCl	5,0	2,19	CaO	11,8	3,28
RbBr	5,0	2,33	SrO	13,3	3,31
CsCl	7,20	2,60	TlBr	30	5,41
CsBr	6,51	2,78	TIC1	32	5,10
AgCl	12,3	4,01			
AgBr	13,1	4,62			

Діелектрична проникність іонних кристалів на НВЧ порівняно з оптичним діелектричним внеском

Рівняння (3.1) описує частотну залежність діелектричної проникності. Зі збільшенням частоти величина є(ω) зростає на всіх ділянках спектра, за винятком області самого резонансу. З попередніх міркувань випливає, що резонансна частота дорівнює частоті поперечних оптичних коливань ω_{TO} , а діелектрична проникність на частоті поздовжніх оптичних коливань дорівнює нулю: є(ω_{LO}) = 0.

Аналізуючи рівняння (3.1) за такого припущення, отримаємо

$$0 = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2},$$

звідки після простих перетворень випливає

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}.$$
(3.3)

Це важливе співвідношення, яке називають співвідношенням Лідейна–Сакса–Телера, характеризує зв'язок між частотою поздовжніх і поперечних коливань.

Оскільки завжди $\varepsilon(0) > \varepsilon(\infty)$, то і $\omega_{TE} < \omega_{LO}$. У гемеополярних кристалах типу алмазу в наближенні довгих хвиль $\omega_{TE} \approx \omega_{LO}$. Це означає, що $\varepsilon(0) \approx \varepsilon(\infty)$, тобто інфрачервоного (іонного) внеску в поляризацію в кристалах алмазу, кремнію, германію й інших немає.

Формула (3.2) дає змогу установити характер температурної залежності діелектричної проникності іонних кристалів. Унаслідок теплового розширення кристала зменшується його густина. На величині електронного внеску $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{\text{опт}}$ це позначається деяким зниженням $\varepsilon_{\text{опт}}$ з підвищенням температури (величина *ТК*є кристалів з електронним механізмом поляризації від'ємна).

Навпаки, з підвищенням температури слід очікувати **зростання** *інфрачервоного внеску:* $\varepsilon_{Iq} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$. Справді, внаслідок температурного розширення збільшується відстань між іонами і послаблюється їх взаємодія. Отже, коефіцієнт пружного зв'язку *с* має зменшуватися. Оскільки *с* стоїть у знаменнику формули (3.2), то, якщо він зменшується, має спостерігатися збільшення ε_{Iq} , яке навіть за невеликого зниження *с* може виявитися значним. У будь-якому разі температурне зростання ε_{Iq} зазвичай переважає температурне зниження ε_{onr} . У результаті для більшості іонних кристалів $\varepsilon_{Iq} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ з підвищенням температури зростає і *ТК* $\varepsilon > 0$. Співвідношення (3.3) цікаве також і тим, що воно дозволяє з оптичних, інфрачервоних і діелектричних вимірювань визначити важливі молекулярні константи кристалів – частоти довгохвильових оптичних фононів. Діелектричні вимірювання, проведені саме на НВЧ (щоб вилучити інші, більш повільні механізми поляризації) дозволяють отримати $\varepsilon(0)$, а оптичні вимірювання коефіцієнта заломлення η дозволяють з високою точністю визначити $\varepsilon(\infty) = \eta^2$. З інфрачервоних спектрів відбиття досить точно визначається ω_{LO} . Тоді зі співвідношення Лідейна–Сакса–Телера можна знайти ω_{TO} (за якої відбиття інфрачервоного випромінювання дорівнює нулю).

Порівняння температурної залежності діелектричних внесків різних механізмів поляризації показано на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Типова температурна залежність діелектричної проникності різних діелектриків: *1* – для оптичної поляризації: 2 – у випадку оптичної й інфрачервоної поляризації; 3 – для монодоменного сегнетоелектрика; 4 – для «твердого» параелектрика типу CaTiO₃; 5 – для кристала типу TTF–TCNQ; 6 – для «м'якого» параелектрика типу SrTiO₃; 7 – для типового сегнетоелектрика в параелектричній фазі – на прикладі (Ba,Sr)TiO₃

Оптична поляризація спричиняється пружним зміщенням орбіт електронів (її називають також електронною поляризацією). Будучи малоінерційним, цей механізм поляризації може забезпечити і дуже низькі НВЧ втрати, і підвищену термостабільність (рис. 3.9, крива 1). Однак діелектричний внесок від оптичної поляризації порівняно малий (зазвичай $\varepsilon_{onr} < 6$). Серед матеріалів, що використовуються у техніці НВЧ, до діелектриків з винятково оптичною (електронною) поляризацією належать полімери – тефлон ($\varepsilon = 2$) і полістирол ($\varepsilon = 2,5$). Кристали кремнію, що використовуються як підкладки в мікроелектроніці НВЧ, також мають тільки електронну поляризацію ($\varepsilon = 11,5$).

Фононний (інфрачервоний) механізм поляризації можливий тільки в іонних кристалах; це, наприклад, лужно-галоїдні кристали. Іонна поляризація характерна також для різних класів оксидів металів і халькогенідів. Напівпровідники класів $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$ – це також «частково іонні» кристали.

Іонна поляризація, так само, як і електронна, зумовлює досить низькі НВЧ діелектричні втрати за сприятливої термостабільності діелектричної проникності (рис. 3.9, крива 2). При цьому електронний внесок $\varepsilon_{\text{опт}}$ (з малим і від'ємним *TK*є) частково компенсується іонним діелектричним внеском ε_{IP} (з невеликим і додатним *TK*є).

Для більшості лужно-галоїдних кристалів $\varepsilon < 10$ і підвищується зі зростанням температури (рис. 3.9, крива 2). Однак є важливі винятки – це талієві сполуки, в яких значення є досягає 30 і зменшується з підвищенням температури (рис. 3.10).



Рис. 3.10. Діелектрична проникність є і втрати tg б бромисто-йодистого талію (TlBr_{0,42}TlI_{0,58}) на частоті 10 ГГц

Порівняно невелика ε_{HB4} спостерігається і в простих оксидах та халькогенідах: їх значення ε_{HB4} рідко виходять за межі 5...15 (табл. 3.2). У цій таблиці, на відміну від табл. 3.1, наведено дані про термостабільність у вигляді коефіцієнта $TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT}$.

Таблиця 3.2

su tesineputypi ees it (su guinisii tet iti itenisubke i embpeet)							
Крис- тал	з	$TK\epsilon \cdot 10^{6} \mathrm{K}^{-1}$	tgð·10 ⁴	Кристал	З	<i>ΤΚ</i> ε·10 ⁶ K ⁻¹	tgð ⁻ 10 ⁴
SiO_2, ϵ_c	4,6	40	~1	SmAlO ₃	19	90	-
MgO	9,9	80	1,2	Bi ₁₂ SiO ₂₀	40	40	6
Al ₂ O ₃ , ε _c	11,6	130	0,7	Bi ₁₂ GeO ₂₀	43	110	8
GaAs	13	180	2	Bi ₁₂ TiO ₂₀	44	40	4
Bi ₂ GeO ₅	16	180	2	β -Nb ₂ O ₅ ϵ_c	50	100	10
TeO ₂ , ϵ_c	24	50	5	${\rm TiO_2}$ брукіт є _с	66	-50	~1
TICI	30	-200	5	TiO_2 брукіт ϵ_a	78	-200	~1
LaAlO ₃	27	90	~1	${\rm TiO_2}$ рутил, ϵ_c	150	-1000	~1
PrAlO ₃	25	50	0,8	TiO_2 рутил, ϵ_a	80	-400	0,5
NdAlO ₃	22	70	0,5	ВаТіО ₃ гекса- гональний є _а	300	-600	20
EuAlO ₃	21	200	~1	ВаТіО ₃ гекса- гональний є _с	70	-50	5

Надвисокочастотні параметри кристалів з електронною й іонною поляризацією на частоті 10 ГГц а температури 300 К (за даними Ю. М. Поплавко і співроб.)

Однак у деяких оксидах, наприклад в Al_2O_3 , термостабільність $\epsilon_{HBЧ}$ порівняно висока (*TK* $\epsilon < 10^{-5}$ K⁻¹), хоча при цьому і $\epsilon \sim 12$. Але через малі втрати і *високу теплопровідність* такі діелектрики, як полікристалічний Al_2O_3 (полікор) і монокристалічний Al_2O_3 (сапфір), широко застосовують у НВЧ техніці, але не в класі діелектриків з високою ϵ .

Надвисокочастотні параметри багатьох іонних кристалів (за винятком лужно-галоїдних кристалів), більшість з яких мають підвищену діелектричну проникність, наведено в табл. З.2. Серед кристалів складних оксидів є діелектрики з підвищеною є_{нвч} і малими діелектричними втратами.

До таких речовин належать, по-перше, оксид вісмуту і близькі до нього сполуки – селеніти $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$ й інші з $\varepsilon_{HB4} \sim 40$, по-друге, монокристали алюмінатів рідкісноземельних елементів типу LnAlO₃ (де Ln = La, Pr, Nd, Eu, Gd) з $\varepsilon_{HB4} = 20...30$.

Деякі з цих кристалів уже застосовують у техніці НВЧ, наприклад, як підкладки для НВЧ компонентів з використанням плівок високотемпературних надпровідників.

Полікристалічні (керамічні) матеріали, такі як нітриди, складні оксиди та інші, як і монокристали, надають великий вибір НВЧ параметрів за комбінацією є, *ТК*є і втрат tgð. Однак серед них, як і серед монокристалів, немає матеріалів із задовільною термостабільністю властивостей.

Як видно з табл. 3.3, найбільше значення ε_{HB4} мають сегнетоелектрики, параелектрики і антисегнетоелектрики з фазовим переходом типу зсуву. У наведених прикладах є параелектрики TiO₂ і CaTiO₃, антисегнетоелектрики – PbZrO₃; до сегнетоелектриків належить PbTiO₃.

Таблиця 3.3

Кераміка	3	$TK\epsilon{\cdot}10^{6}K^{-1}$	$tg\delta^{-}10^{4}$	Кераміка	З	TKε·10 ⁶ K ⁻¹	tgð ⁻ 10 ⁴
BN	7,5	400	20	ВаТіО ₃ , гекс.	75	-70	6
AlN	8,5	300	30	PbTiO ₃	70	200	150
MgTiO ₃	16	100	~1	PbZrO ₃	90	150	10
ZnO'TiO ₂	27	-60	4	TiO ₂	100	-900	4
				CaTiO ₃	150	-1600	8

Надвисокочастотні параметри деяких керамічних діелектриків

Отже, тільки механізми оптичної та іонної поляризації не мають великих діелектричних втрат у діапазоні НВЧ. Інші механізми поляризації або не роблять істотного внеску в діелектричну проникність у НВЧ діапазоні ($\varepsilon_{\rm HBY}$), або ж призводять до дисперсії ε , що ε причиною значних діелектричних втрат.

3.3. Параелектрики типу зміщення

Діелектричні властивості іонних кристалів можна аналізувати за моделлю «твердого» (неполяризовного) іона, заряд якого міститься у його центрі. Вважалося, що такий іон зміщується в електричному полі як єдине ціле, причому його електронна оболонка не деформується. Ця модель добре описує діелектричні властивості й інфрачервоні спектри лужно-галоїдних кристалів, особливо в тих випадках, коли радіуси аніона і катіона близькі за величиною (K, Rb i Cs у сполуці з F, C1, Br i I).

Але вже для солей Na можна спостерігати розбіжність у теоретичних розрахунках фононних спектрів і сучасних експериментальних даних, а для солей Li, який має малий іонний радіус, теорія «твердого» іона приводить до результатів, які не збігаються з експериментальними даними. Наприклад, у LiF $\varepsilon_{HBY} = 10$, а за теоретичними розрахунками за моделлю твердого іона $\varepsilon_{HBY} = 8$.

Ще більша розбіжність спостерігається під час спроби застосувати просту динамічну теорію, засновану на моделі «твердого» іона, для опису властивостей солей талію. У випадку TlBr, наприклад, відповідно до простої теорії $\varepsilon = 11$, а за експериментальними даними $\varepsilon_{\rm HB4} \approx 30$.

Крім лужно-галоїдних й інших кристалів порівняно простої структури, таких, як сульфіди (ZnS), кристали типу флюориту (CaF₂), прості оксиди (типу MgO), до іонних діелектриків близькі кристали, які мають аномально високу діелектричну проникність. До них належать рутил TiO₂ ($\varepsilon > 100$), перовскіт CaTiO₃ ($\varepsilon = 130$), титанат стронцію SrTiO₃ ($\varepsilon = 300$) й інші діелектрики (як правило, зі структурою перовскіту). Крім іонних зв'язків, істотну роль у цих кристалах відіграють ковалентні зв'язки атомів. На відміну від простих іонних кристалів, у яких *TK* $\varepsilon > 0$ (рис. 3.9, крива 2), у цих діелектриках *TK* $\varepsilon < 0$ і значно більший за абсолютною величиною (рис. 3.9, крива 4). У деяких з цих кристалів температурна залежність ε відповідає закону Кюрі–Вейса, тобто вони є параелектриками типу зміщення.

Сучасна динамічна теорія кристалічних ґраток пояснює властивості кристалів з досить високою є, а також властивості параелектриків на основі *моделі поляризовного («м'якого») іона*. При цьому основні важливі для діелектриків співвідношення динамічної теорії кристалів в узагальненому вигляді зберігаються (формули (3.2) і (3.3)). Із загальних принципів молекулярної фізики випливає, що електронні оболонки іонів мають деформуватися. У кристалах відбувається часткове перекриття електронних оболонок сусідніх позитивних і негативних іонів, що створює силу відштовхування іонів. Коли внаслідок поляризації відстань між іонами змінюється (через збудження зовнішнім електричним полем поперечних оптичних коливань кристала), то через перекриття електронних оболонок іонів відбувається перерозподіл електричного заряду. Це має впливати на сили відштовхування іонів: змінювати частоту коливань і в підсумку позначатися на величині діелектричної проникності.

вати на сили відштовхування юнів. змінювати частоту коливань тв підсумку позначатися на величині діелектричної проникності. Розглядаючи модель поляризовного («м'якого») іона, вважають, що під час поляризації «ядра» (тобто власне ядра атомів і навколишні глибинні електронні оболонки) майже не змінюють своєї позиції. Однак зовнішні оболонки як позитивних, так і негативних іонів, маючи відносну свободу, зміщуються відповідно до прикладеного зовнішнього електричного поля. Очевидно, що оболонки негативних іонів зміщуються набагато більше, оскільки поляризовність негативних іонів істотно більша, ніж позитивних. Через неоднакове зміщення оболонок змінюється їх перекриття (яке завжди існує і забезпечує необхідну силу відштовхування іонів). При цьому електронний заряд буде перерозподілятися від перекриття оболонок до протилежних іонів.

Головна відмінність від моделі «твердого» іона полягає в тому, що при поперечних оптичних коливаннях у моделі поляризовного іона *центри «ядер» не збігаються з центрами оболонок*. З цієї причини сили взаємодії між іонами будуть іншими, ніж у моделі «твердого» іона. Це істотно позначається на діелектричних властивостях кристалів.

Така «оболонкова модель» мало стосується оптичної поляризації кристалів – як і раніше ця поляризація характеризується зміщеннями між ядром і електронною оболонкою кожного окремого іона. Але іонна (інфрачервона) поляризація кристалів – іонних ґраток – описується тепер декількома механізмами, оскільки зміщення «ядер» і їх зовнішніх електронних оболонок до певної міри незалежні. Тому для розрахунків поляризовності необхідно враховувати не тільки взаємодію «ядер» між собою, але і взаємодію «ядра» одного іона з оболонкою іншого і, нарешті, взаємодію між оболонками. Для побудови динаміки кристалічних ґраток, які складаються з «м'яких» іонів, необхідно вважати, що елементарна комірка навіть простого лужно-галоїдного кристала складаються вже не з двох (як у моделі «твердого іона»), а з чотирьох частинок – двох «ядер» і двох оболонок.

З моделі «поляризовного» іона стає очевидним, що більш правильною для пружної поляризації, яка виникає в іонних кристалах і має дисперсію в діапазоні інфрачервоних частот, є термін *інфрачервона поляризація* (а не іонна поляризація). Дійсно, механізм цієї поляризації полягає *не тільки в зміщеннях іонних «ядер», але й у* зміщеннях їх зовнішніх електронних оболонок.

Ефективні маси електронних оболонок надзвичайно малі порівняно з масами іонів, тому в швидкозмінних полях резонансна частота виниклої поляризації зумовлена інерцією іонних зміщень (електрони завжди встигають зміститися слідом за зміщеннями «ядер»). Тому, незважаючи на те, що виникла поляризовність багато в чому зумовлена зміщенням електронів, характеристична частота цього механізму поляризації задана пружними силами і масою іонів, і тому вона набагато менша, ніж оптична частота. Більш того, роль електронних зміщень виявляється саме у зниженні частоти інфрачервоної дисперсії. Річ у тім, що короткодійні сили відштовхування між іонами головним чином залежать від взаємодії між оболонками сусідніх іонів, а для «м'яких» оболонок сили відштовхування менші. Якщо структура кристала така, що пружні сили відштовхування іонів зменшені, то є_{Іч} (зумовлена «внеском» інфрачервоної поляризації) може бути дуже великою.

Таким чином, в іонних кристалах електронна поляризація впливає на частоту інфрачервоних коливань. Урахування цього впливу призводить до зниження частоти поперечних оптичних фононів ω_{TO} . Оскільки при цьому частота поздовжніх коливань ω_{LO} не змінюється, то зі співвідношення Лідейна–Сакса–Телера (3.3) випливає, що зниження ω_{TO} зумовлює збільшення є_{НВЧ}.

Якщо для виведення формули (3.1) врахувати, що електронна (оптична) поляризація впливає на іонну (інфрачервону), то замість простого виразу $P = N\alpha F$ (де α – поляризовність, N – концентрація поляризовних частинок, а F – діюча електрична сила Лоренца) отримаємо:

$$P = \left[a + \frac{nq^2}{m} \frac{1}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}\right] \left(E + \frac{1}{3\varepsilon_0}P\right),$$

де 1/(3ε₀) – коефіцієнт Лоренца; *а* – параметр, що враховує вплив оптичної поляризації.

Після перетворень для частоти поперечних і поздовжніх оптичних фононів та діелектричного внеску інфрачервоної поляризації можна отримати такі вирази:

$$\omega_{TO}^{2} = \frac{c}{m} - \frac{nq^{2}}{3\varepsilon_{0}m} \frac{\varepsilon(\infty) + 2}{3};$$

$$\omega_{TO}^{2} = \frac{c}{m} + \frac{2nq^{2}}{3\varepsilon_{0}m} \frac{\varepsilon(\infty) + 2}{3};$$

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

(3.4)

Ці формули зводяться до спрощених формул (3.1) і (3.2), якщо в них знехтувати впливом електронної поляризації, тобто якщо покласти $\varepsilon(\infty) + 2 = 3$. Відзначимо, що в цих формулах з'являється множник (ε +2)/3, який дорівнює відношенню між локальним полем Лоренца *F* і полем *E*.

У формулі (3.4) вираз для $\omega_{LO} \in$ **сумою**. Тому врахування електронної поляризації майже не змінює частоти ω_{LO} (на відміну від величини ω_{TO}).

З рівнянь (3.4) видно, що чим менша ω_{TO} , тим більшою повинна бути величина є, що вимірюється на надвисокій частоті: є_{нвч}. Розрахунки за формулами (3.4) дещо не збігаються з експериментальними даними навіть у разі деяких кубічних лужно-галоїдних кристалів. Як приклад наведемо ці параметри для кристалів NaCl i TlBr. У першому випадку $\varepsilon(\infty) = 2,25$, $\omega_{TO} = 3,1\cdot10^{13}$ Гц і $\varepsilon(0) = 5,6$. Кристал TlBr вирізняється високим оптичним коефіцієнтом заломлення, відповідно в ньому $\varepsilon(\infty) = 5,1$, $\omega_{TO} = 1,1\cdot10^{13}$ Гц і $\varepsilon(0) = 30$.

Отримані співвідношення дозволяють передбачати різні можливості температурної залежності є в іонних кристалах. Для більшості іонних кристалів з величиною $\varepsilon = 4 - 8$ значення температурного коефіцієнта є додатним ($TK\varepsilon > 0$), що відрізняє їх від діелектриків, які характеризуються переважно електронною поляризацією і мають $TK\varepsilon < 0$.

Але в тих іонних кристалах, де $\varepsilon > 10$, на інфрачервону поляризацію істотно впливає електронна поляризація, і тому *ТК*є може виявитися від'ємним. Це цікаве (і важливе для технічних застосувань) явище випливає з аналізу формул (3.4). З формули для частоти ω_{TO} видно, що з підвищенням температури внаслідок теплового розширення, з одного боку, зменшується член *с/m*, але з другого боку, зменшується і від'ємник, що залежить від $\varepsilon(\infty)$. Температурна зміна цієї різниці, що визначає залежність $\varepsilon_{HBY}(T)$, може бути різною – залежно від того, який ефект переважає.

У кристалах зі збільшеною електронною поляризовністю переважає ефект зменшення є з підвищенням температури – відповідно до збільшення частоти ω_{TO} зі зростанням температури. Навіть невелике підвищення ω_{TO} може призвести до помітного зменшення $\varepsilon_{\rm HB4} \sim 1/\omega_{TO}^2$ з підвищенням температури. Таким чином, для кристалів з підвищеною є, на відміну від інших іонних кристалів, характерним є саме *TK*є < 0.

До наведених вище прикладів, відзначимо, що для кристалів NaCl ($\varepsilon_{HB4} = 5,6$) температурний коефіцієнт є додатний: TK $\varepsilon = + 4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, але для кристала TlBr ($\varepsilon_{HB4} = 30$) $TK\varepsilon = -2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Не можна не відзначити, що ця важлива обставина – зміна величини і знака $TK\varepsilon$ у кристалічних діелектриках залежно від того, яка поляризація переважає – електронна чи іонна, використовується у техніці для розроблення конденсаторної кераміки. Для електроніки необхідні електричні конденсатори з різним значенням і знаком $TK\varepsilon$ Цю властивість електричних конденсаторів використовують для термокомпенсації зміни властивостей інших елементів апаратури. У багатьох випадках бажано також, щоб $TK\varepsilon \approx 0$, причому в максимально широкому інтервалі температур.

Важливість цієї проблеми зумовлена також тим, що відносна кількість керамічних конденсаторів у сучасній апаратурі досягає 80 %. У дослідженнях і розробках конденсаторної кераміки широко використовувалися для знаходження тієї або іншої величини є і *TK*є властивості іонних діелектриків. У кристалах і полікристалах підвищена електронна поляризовність збільшує є і знижує *TK*є. Навпаки, якщо переважає іонна поляризація, то величина є стає меншою і *TK*є > 0. Використовуючи полікристалічні *тверді розчини і суміші оксидів* з різним значенням та знаком *TK*є (застосовуючи для цього методи керамічної технології), можна певною мірою «керувати» властивостями одержуваних діелектриків.

Серед діелектриків з високою проникністю особливе місце займають іонні неполярні кристали зі значенням $\varepsilon = 100$ і вище. Характерними представниками таких діелектриків є рутил (TiO₂) і перовскіт (CaTiO₃). Слід зазначити, що для цих кристалів характерна досить велика електронна поляризовність: $\varepsilon_{ontr} > 5$. Крім того, діелектрична проникність кристалів типу рутилу і перовскіту сильно залежить від температури, причому $TK\varepsilon < 0$ (рис. 3.11). У ряді випадків для опису температурної залежності є можна навіть застосувати закон Кюрі–Вейса:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + \frac{C}{T - \theta}, \qquad (3.5)$$

де C – стала Кюрі–Вейса і θ – характеристична температура Кюрі– Вейса, а ε_1 – незалежна від температури частина діелектричної проникності.



Рис. 3.11. Температурна залежність діелектричної проникності параелектриків CaTiO₃, KTaO₃, SrTiO₃ і сегнетоелектрика BaTiO₃ (у паралектричній фазі)

Наприклад, у перовскіті СаТіО₃ залежність $\varepsilon(T)$ може бути описана в широкому інтервалі температур формулою (3.5), якщо покласти $\varepsilon_1 = 60$, $C = 4 \cdot 10^4$ K і $\theta = -90$ K. Титанат кальцію можна вважати речовиною, близькою до параелектриків. Але від типових параелектриків типу зміщення, до яких належать, наприклад, SrTiO₃ або KTaO₃, у яких $\theta > 0$ K, CaTiO₃ відрізняє та обставина, що характеристична температура θ у ньому менша за 0 К.

Модельне уявлення про причини зменшення частоти ω_{TO} через зниження температури й зумовлену цим високу поляризовність деяких кристалів перовскітової структури може бути таким.

Як відомо, кожен іон перебуває в рівноважному положенні під дією електростатичних (далекодійних) сил притягання і короткодійних сил відштовхування. Висока поляризовність означає, що прикладення слабкого електричного поля приводить до незвичайно великих зміщень іона з рівноважного положення (або до великих деформацій електронної оболонки іона відповідно до моделі «м'якого» іона). Це означає також, що квазіпружна сила відштовхування іонів мала (тобто мала характеристична частота коливань).

Логічно припустити, що у структурах типу перовскіт для деяких іонів створюються умови для значної компенсації короткодійних сил відштовхування і далекодійних сил притягання. Таким чином, ефекти, зумовлені взаємодією електронних оболонок іонів, призводять до дуже великого значення й аномальної температурної залежності є.

До параелектриків належать кристали з особливою температурною залежністю діелектричної проникності, що описується законом Кюрі-Вейса: $\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + C/(T - \theta)$.

У більшості таких кристалів за деякої температури, що називається критичною температурою ($T = T_{\kappa}$), відбувається фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан. Таким чином, особливості параелектриків тісно пов'язані із сегнетоелектрикою. Так само, як і сегнетоелектрики, параелектрики можна поділити на два основні класи.

Параелектрики типу **«порядок–безпорядок»** є полярними (дипольними) кристалами, у яких зі зниженням температури внаслідок диполь-дипольних взаємодій відбувається поступове упорядкування дипольних орієнтацій, поки, нарешті, за температури T_{κ} у них виникає спонтанна поляризація, за якої велика частина диполів уже впорядкована. Такі параелектрики характеризує досить різка залежність є(T) поблизу фазового переходу другого роду – для них стала Кюрі–Вейса $C \approx 10^3$ К.

Параелектрики типу зміщення є іонними (не дипольними!) кристалами, у яких, однак, досить істотним є і ковалентний зв'язок атомів. У них температурна залежність є «пологіша»: $C \approx 10^5$ К. Фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан у цьому випадку відбувається за температури $T_{\kappa} > \theta$ і має ознаки переходу першого роду. Саме для таких параелектриків застосування динамічної теорії коливань кристалічних ґраток видається переконливим. Головним у цій теорії є уявлення про фазовий перехід у параелектриках зміщення як про *втрату стійкості кристала для одного з поперечних оптичних коливань*. Це виражається в зменшенні частоти ω_{TE} зі зниженням температури, причому передбачається, що за температури $T \rightarrow \theta$ частота $\omega_{TE} \rightarrow 0$. Відоме таке співвідношення між частотою і температурою:

$$\omega_{TO} = A\sqrt{T-\theta} , \qquad (3.6)$$

де А – температурний коефіцієнт частоти.

Частота поперечних оптичних коливань іонних граток, що прямує до нуля за температури $T \rightarrow \theta$, називається «*м'якою*» *модою* коливань. Якщо використовувати співвідношення Лідейна–Сакса– Телера

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2},$$

то формула (3.6) приводить до закону Кюрі–Вейса: $\varepsilon(T) \approx C/(T - \theta)$.

Для обгрунтування можливості зниження частоти ω_{TO} у кристалах зі структурою перовскіту використовують узагальнену модель поляризовного іона, у якій взаємодія електронних оболонок істотно впливає на силу відштовхування іонів.

Ця взаємодія може зумовити стан, коли сила, що виникає внаслідок поляризації іонів, знижується настільки, що дозволяє припустити $\omega_{TO}(T) \rightarrow 0$ і відповідно $\varepsilon(T) \rightarrow \infty$. Саме в цьому сенсі потрібно розуміти «утрату кристалом стійкості» відносно ω_{TO} , коли малий зовнішній вплив (наприклад, електричне поле) приводить до великого відгуку – поляризовності.

Останнє припущення можна ілюструвати на підставі співвідношень (3.4). Параметри *c* і *q*, якщо використати «оболонкову модель», залежать від особливостей кристалічної структури: *c* характеризує короткодійну силу, що повертає зміщені іони, а *q* – ефективний заряд. Відзначимо, що частота ω_{LO} не критична до зміни параметрів моделі, оскільки визначається *сумою* з двох членів (формула (3.4)).

Навпаки, частота ω_{TO} залежить від різниці (3.4). Для лужногалоїдних кристалів зменшуване в цій різниці приблизно в два рази більше, ніж від'ємник. Очевидно, що в цьому випадку частота ω_{TO} досить велика (10¹³ Гц) і мало залежить від температури. Але для перовскітних кристалів зменшуване і від'ємник близькі за величиною і їх різниця, що визначає ω_{TO} , мала (менша, ніж 10¹² Гц). Тому навіть невеликі зміни зовнішніх умов: температури, тиску й електричної напруги, що впливають на значення *c*, *q* і $\varepsilon_{\text{опт}} = \varepsilon(\infty)$, великою мірою впливають на ω_{TO} і $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$. Тому в околі фазового переходу сегнетоелектрик – параелектрик не тільки температура, але й електричне поле, і тиск істотно змінюють діелектричні властивості кристала.

Зупинимося на температурній залежності є(0) у слабких електричних полях і за постійного тиску.

Закон Кюрі–Вейсса $\varepsilon(T) \approx C/(T - \theta)$ можна отримати, якщо в рівнянні (3.4) покласти

$$\frac{m\omega_{TO}^2}{c} = 1 - \frac{nq^2 \left(\varepsilon(\infty) + 2\right)^2}{9c\varepsilon_0} = \gamma \left(T - \theta\right).$$

Підставляючи це значення у вираз для діелектричної проникності (3.4), маємо

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

Сталу Кюрі-Вейса виражають через параметри моделі:

$$C = \frac{nq^2 \left(\varepsilon(\infty) + 2\right)^2}{9c\gamma\varepsilon_0}$$

Залежність частоти «м'якої» моди титанату стронцію й інших параелектриків від температури показано на рис. 3.12.

В експериментах з розсіювання нейтронів, а також з інфрачервоних спектрів були отримані переконливі експериментальні дані, що підтверджують співвідношення (3.4) і динамічну теорію параелектриків.

Нелінійність параелектриків виявляється як залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля. Отже, до параелектриків належать нелінійні діелектрики, діелектрична проникність яких змінюється за законом Кюрі–Вейса.



Рис. 3.12. Температурна залежність частоти «м'якої» моди параелектриків TiO₂, CaTiO₃, SrTiO₃ і сегнетоелектриків CdTiO₃, KH₂PO₄ і BaTiO₃ у параелектричній фазі (вище від точки Кюрі)

Параелектриками є сегнетоелектрики вище від точки Кюрі, а також близькі до них речовини (SrTiO₃), що за низьких температур не переходять у полярну фазу внаслідок квантових ефектів.

Доменів вище від точки Кюрі немає, і тому високочастотні діелектричні втрати (які в сегнетоелектриках зумовлені доменами) у параелектриках порівняно невеликі. Тому параелектрики можна використовувати як нелінійні діелектрики аж до частот $10^9...10^{11}$ Гц. Діелектрична проникність параелектриків залежить як від температури *T*, так і від електричної напруженості *E*:

$$\varepsilon(T) \approx \frac{C}{T - \theta}; \quad \varepsilon(E) \approx \frac{\varepsilon(T)}{\sqrt[3]{1 + 3\beta\varepsilon_0^3\varepsilon^3(T)E^2}}, \quad (3.7)$$

де C – стала Кюрі–Вейса; θ – температура Кюрі–Вейса ; β – коефіцієнт у розкладанні Ландау.

Вираз (3.7) для подальшого аналізу доцільно подати у вигляді ряду, який швидко збігається:

$$\varepsilon(T,E) \approx \frac{C}{T-\theta} - \frac{K}{3} \frac{C^4 E^2}{(T-\theta)^4} \frac{2}{9} + \frac{2}{9} K^2 \frac{C^7 E^4}{(T-\theta)^7},$$

де $K = 3\beta \varepsilon_0^3$. Визначимо *ТК*є та нелінійність *N*:

$$TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \approx -\frac{1}{T-\theta} + \frac{KC^3}{(T-\theta)^4} E^2 - \frac{K^2 C^6}{(T-\theta)^7} E^4; \qquad (3.8)$$

$$N = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} \approx -\frac{2}{3} \frac{KC^3}{(T-\theta)^3} E + \frac{2}{3} \frac{K^2 C^6}{(T-\theta)^6} E^3.$$
(3.9)

Співвідношення (3.8) і (3.9) проілюстровано графічно на рис. 3.13.



Рис. 3.13. Основні властивості параелектриків: *а*, б – залежності є від температури і напруженості поля; *в* – залежність *ТК*є від температури; *г* – залежність нелінійності *N* від напруженості поля

Величина *ТК*є залежить від електричного поля, а нелінійність N – від температури. За деякої температури нелінійність виявляється максимальною, що становить великий інтерес у зв'язку з вибо-

ром робочих режимів НВЧ варикондів для їх використання в технічних пристроях. Визначимо з формули (3.9) напруженість поля $E_{\rm max}$, за якої нелінійність максимальна:

$$E_{\rm max}^2 = \frac{(T-\theta)^3}{3KC^3} \, .$$

Цей параметр характеризує параелектричну «жорсткість» нелінійного матеріалу і визначає вибір робочої електричної напруги. На практиці прагнуть до зниження цієї напруги. Це зумовлено як вимогою підвищити надійність пристрою (робоча напруга повинна бути істотно нижчою від напруги електричного пробою), так і вимогою знизити керувальні потужності (які призводять до нагрівання нелінійного діелектрика). Завдяки малій інерційності керування, високій радіаційній стійкості і стійкості до перевантажень НВЧвариконди досить перспективні для застосування як параметричних підсилювачів, модуляторів сигналів НВЧ, фазообертачів і т. ін.

За кріогенних (гелієвих) температур найбільш перспективний танталат калію, що має за гелієвих температур досить низький рівень діелектричних втрат, а за азотних температур – титанат стронцію. В умовах нормальних температур використовують вариконди типів (Ba,Sr)TiO₃ і (Ba,Pb)TiO₃. Для практичних застосувань сегнетоелектриків на надвисоких частотах бажано, щоб величина і температурна залежність є були найменшими, а нелінійність – найбільшою. Однак із співвідношень (3.8) і (3.9) випливає, що нелінійність пропорційна кубу діелектричної проникності, а поле, у якому нелінійність максимальна, зростає з віддаленням від точки Кюрі – Вейса як ($T - \theta$)^{3/2}. Тому різні технічні вимоги, які ставляться до НВЧ діелектриків (термостабільність, нелінійність і мала величина є), важко задовольнити, проте можливо, якщо застосовувати тонкі плівки параелектриків (див. підрозд. 3.5).

3.4. Термостабільні надвисокочастотні діелектрики з високою є

Керамічні матеріали (складні оксиди, табл. 3.4), як і монокристали, надають великий вибір НВЧ параметрів щодо поєднання є і втрат tgδ. Однак серед них, як і серед монокристалів, немає матеріалів із задовільною термостабільністю властивостей. Здебільшого температурний коефіцієнт діелектричної проникності значно перевищує необхідне для техніки значення TKє < 10^{-5} K⁻¹.
Матеріал	з	ΤΚε·10 ⁶ Κ ⁻¹	$t\delta^{-10^4}$	Матеріал	ε	ΤΚε·10 ⁶ Κ ⁻¹	tgð ⁻ 10 ⁴	
LiTaO3	43	300	4	SrTiO ₃	300	-3000	25	
LiNbO ₃ , ε _a	50	200	3	BaTiO ₃ , ε _a τετpa-	1200	300	60	
KTaO ₃	110	-600	8	гональ- ний				
NaNbO ₃	200	1000	20	ВаТіО ₃ , є ₃ тетра- гональ- ний	100	100	5	

Надвисокочастотні параметри деяких сегнетоелектриків і параелектриків за частоти 10 ГГц і температури 300 К (за даними Ю. М. Поплавко і співроб.)

Як видно з табл. 3.4, найбільше значення $\varepsilon_{\rm HB4}$ мають сегнетоелектрики, параелектрики і антисегнетоелектрики з фазовим переходом типу зміщення. У наведених раніше прикладах були параелектрики TiO₂ з *TK* ε = -9·10⁻⁴ K⁻¹ та і CaTiO₃ з *TK* ε = -1,6·10⁻³ K⁻¹ (див. табл. 3.3), антисегнетоелектрики PbZrO₃ з *TK* ε = +9·10⁻⁵ K⁻¹.

До сегнетоелектриків (табл. 3.4) належать BaTiO₃ LiTaO₃ та LiNbO₃; в усіх $TK\varepsilon > 10^{-4}$ K⁻¹. Нижче від точки Кюрі у *полідоменних* кристалах сегнетоелектриків, і, тим більше, у полікристалах (кераміці) спостерігається сильна дисперсія є, зумовлена полідоменною структурою. Саме через великі діелектричні втрати використовувати керамічні сегнетоелектрики у HBЧ техніці можна тільки як «абсорбери» енергії. Проте у *монодоменних* кристалах «жорстких» сегнетоелектриків з фазовим переходом типу зсуву (сегнетоелектриків з високою точкою Кюрі) дисперсії є на HBЧ немає і HBЧ втрати в них відносно невеликі.

Наприклад, у кристалах LiNbO₃ і LiTaO₃ (табл. 3.4) на частоті 10 ГГц величина втрат tg $\delta < 10^{-3}$ за діелектричної проникності $\epsilon_{\rm HBY} = 40...50$ (однак ці монокристали мають високу вартість і недостатньо термостабільні).

Деякі антисегнетоелектрики з фазовим переходом типу зміщення (наприклад, NaNbO₃) мають досить високу діелектричну проникність ($\varepsilon_{\rm HBY} = 100...150$) і малі діелектричні втрати, оскільки в них і нижче, і вище від точки Кюрі немає НВЧ дисперсії є. У наведених у табл. 3.4 *сегнетоелектричних* кристалах $TK\varepsilon > 0$, що зумовлено, як і в монодоменних сегнетоелектриках, підвищенням частоти найбільш низькочастотної фононної моди в міру охолодження кристала. Однак яке-небудь «технологічне керування» величиною $TK\varepsilon$ у цих матеріалах неможливе.

Діелектричні втрати і термостабільніть параелектриків. Серед діелектриків з високою проникністю особливе місце займають неполярні кристали з ε_{HB4} близько 100 і вище. Характерними представниками таких діелектриків є рутил (TiO₂) і перовскіт (CaTiO₃). Однак ε_{HB4} цих речовин настільки сильно залежить від температури (*TK* $\varepsilon \ll 0$), що для опису цієї залежності застосовують закон Кюрі-Вейса: $\varepsilon(T) = \varepsilon_i + C/(T - \theta)$, де ε_i мало залежить від температури, а *C* і θ – сталі. Наприклад, у мінералі «перовскіт» (титанат кальцію, CaTiO₃) $\varepsilon_i = 60$, $C = 4 \cdot 10^4$ К і $\theta = -90$ К, тобто титанат кальцію можна вважати речовиною, близькою до параелектриків.

Однак з-поміж «м'яких» параелектриків, тобто «віртуальних сегнетоелектриків» типу SrTiO₃ (рис. 3.9, крива 6) і звичайних сегнетоелектриків у параелектричній фазі (рис. 3.9, крива 7) перовскіт CaTiO₃ вирізняє та обставина, що характеристична температура θ у ньому *нижча* за 0 К.

Діелектричні втрати у НВЧ матеріалах можуть мати різну природу (рис. 3.14). Впливом електропровідності на втрати в діапазоні НВЧ можна знехтувати – навіть напівпровідники типу кремнію й арсеніду галію (якщо вони не леговані спеціально) у мікроелектроніці НВЧ використовуються як високодобротні діелектричні підкладки.

Розсіювання фононів може впливати лише на втрати високоякісних монокристалів (наприклад, сапфіру або кварцу) і внесок у втрати від цих механізмів зазвичай не перевищує $tg\delta \sim 10^{-5}$.

Для застосовуваної в техніці НВЧ високодобротної кераміки основний внесок у втрати роблять різні мікроструктурні та макроструктурні фактори (рис. 3.14).

У НВЧ кераміці з підвищеною проникністю, що синтезується на основі матеріалів, споріднених із сегнетоелектриками, домінує внесок у втрати *полярної фази*. Її поява може стимулювати дефектну структуру (наприклад, границі зерен кераміки).



Рис. 3.14. Основні механізми діелектричних втрат у діелектриках, призначених для використання у діапазоні НВЧ

У «м'яких» параелектриках (типу SrTiO₃) домішки і дефекти структури зазвичай індукують *полярну фазу* («сегнетоелектричний стан») в околі дефектів, що супроводжується підвищеними HBЧ утратами. Наприклад, у кераміці на границях зерен-кристалітів неминуче існують дефекти. Тому нелінійному HBЧ діелектрику, у структурній основі якого має бути «м'який» параелектрик, завжди властиві підвищені діелектричні втрати. Навпаки, у «жорстких» параелектриках TiO₂ і CaTiO₃ структурні дефекти не стимулюють появи полярної фази поблизу дефектів. Тому саме такі речовини можуть бути основою для вибору базових сполук високодобротних HBЧ діелектриків.

Існує теоретична можливість виготовлення термостабільних діелектриків з високою $\varepsilon_{\rm HB4}$ на основі малоінерційного електронфононного механізму поляризації в діелектриках з нестійким електронним спектром – це квазіодновимірні кристали типу TTF–TCNQ (див. рис. 3.9, крива 5). Діелектрична фаза з $\varepsilon_{\rm HB4} \sim 2000$ утворюється в них нижче від температури фазового переходу провідник– діелектрик. Завдяки електронній природі поляризації у цих речовинах майже немає дисперсії є аж до частоти 300 ГГц, але в діапазоні НВЧ такі «квазіодновимірні» кристали досліджені недостатньо.

Численні експерименти показують, що діелектрична проникність *монофазних* діелектриків (кристалів і полікристалів) здебільшого не термостабільна. У *сумішах* різних діелектриків, використовуючи компоненти з додатним і від'ємним *ТК*є, можна домогтися термостабільності є. Однак, оскільки суміші є багатофазними діелектриками, то вони не мають низьких діелектричних втрат у діапазоні НВЧ через діелектричні втрати, що виникають на межах різних фаз. **Термостабільні НВЧ діелектрики на основі перовскітів.** Характеристики деяких термостабільних *монофазних* НВЧ діелектриків високої проникності, наведені в табл. 3.5, свідчать, що в галузі емпіричних розробок НВЧ керамічних діелектриків досягнуто значних успіхів. Температурну залежність є деяких високодобротних НВЧ діелектриків показано на рис. 3.15.

Теоретично пояснити можливість домогтися високої добротності і термостабільності в діелектриках з $\varepsilon > 20$ дуже складно. Річ у тім, що можливість поєднати в *монофазному* діелектрику зазначені вище властивості не випливає з *традиційних* уявлень про механізми електричної поляризації в кристалах. Водночас пояснення особливостей поляризації емпірично розроблених НВЧ діелектриків, наведених у табл. 3.5, становить інтерес, бо може сприяти подальшому прогресу щодо їх одержання і застосування.

Таблиця 3.5

Порівняння діелектричної проникності та добротності сучасних НВЧ діелектриків з майже нульовим *ТК*є

Кераміка	3	<i>k</i> · 1000	Кераміка	3	<i>k</i> · 1000
(Mg, Ca)TiO ₃	20	50	BaO·4TiO ₂	37	30
Ba(Sn, Mg, Ta)O ₃	40	200	BaO·4,5TiO ₂	40	40
Ba(Zr, Zn, Ta)O ₃	30	150	CaTiO ₃ ·LaAlO ₃	40	50
(Zr, Sn)O ₂ TiO ₂	38	50	BaO·Ln ₂ O ₃ ·TiO ₂	9020	37

Примітки. 1. Ln – La, Ge, Nd, Sm, Eu. 2. Наведено нормований параметр добротності $k = f/tg \delta$, де f – частота, ГГц.



Рис. 3.15. Порівняння температурних характеристик деяких НВЧ діелектриків з підвищеною діелектричною проникністю

Надвисокочастотні діелектрики високої діелектричної проникності на основі параелектриків, сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків можна об'єднати терміном «сегнетоелектричні матеріали».

Жоден із наведених у табл. 3.5 термостабільних НВЧ діелектриків не підпадає під це визначення: швидше ці матеріали можна визначити як «споріднені» із сегнетоелектричними матеріалами.

Зміну величини є і $TK\varepsilon$ у двокомпонентній кераміці $BaO - TiO_2$ показано на рис. 3.16, *а*.

«Ідеальну» термостабільність (тобто коли *TK*є перетворюється в нуль) відзначають за концентрації близько 75 % TiO₂. Але за такого поєднання компонентів діелектрик виявляється багатофазним і, отже, має підвищені НВЧ діелектричні втрати. Проте, якщо концентрація становить близько 80 % TiO₂, утворюється однофазний *memратитанат барію* (BaTi₄O₉), у якому значення *TK*є наближається до нуля, хоча й не досягає його.

Як випливає з рис. 3.16, δ , не порушуючи монофазності, можна отримати бажаний результат (*TK* $\varepsilon \approx 0$), додаючи до тетратитанату барію оксид вольфраму або оксид цинку (рис. 3.16, δ).

На цьому прикладі можна бачити, як розробляють НВЧ діелектрики. Але в більшості з них $\varepsilon \le 40$, за винятком кераміки барієлантаноїдних тетратитанатів (БЛТ) (див. рис. 3.15), де досягають $\varepsilon \approx 100$ за умови *ТК* $\varepsilon \approx 0$ і малих діелектричних утрат.



Рис. 3.16. Термостабільний НВЧ діелектрик – тетратитанат барію в бінарній системі оксидів ВаО–ТіО₂:

a – залежність діелектричної проникності і ТКє від концентрації ТіО₂; *б* – вплив різних оксидів на *ТК*є тетратитанату барію Особливості термостабільних БЛТ. Принципову можливість одержати в монофазному матеріалі велике значення є, високу термостабільність і низькі діелектричні втрати буде показано далі на прикладі БЛТ. Ці полікристали вирізняються з-поміж багатьох інших НВЧ діелектриків тим, що їх діелектрична проникність є у кілька разів вища, ніж інших видів НВЧ кераміки.

Методом діелектричної спектроскопії – за залежністю $\varepsilon^*(\omega, T)$ у широкому спектрі частот – експериментально вивчено різні БЛТ, у яких було виявлено релаксаційну поляризацію з надзвичайно низьким активаційним бар'єром. Установлено, що в БЛТ не реалізується звичайна для перовскітових параелектриків критична температурна залежність частоти «м'якої» ґратчастої моди коливань, що приводить до параелектричної залежності $\varepsilon(T)$. Навпаки, на температурну залежність ε БЛТ впливає малоінерційна електронна поляризація, що й дає змогу зі збереженням $\varepsilon \sim 100$ істотно змінювати *TK* ε залежно від електронного заповнення високополярних і сильнозв'язаних із кристалічною ґраткою електронних 4*fK*/5*d*-орбіталей у церієвому ряді рідкісноземельних елементів.

Існування такої поляризації експериментально підтверджується як на радіочастотах (за температур 4...40 К), так і на субміліметрових хвилях (за температур 100...200 К). Передбачається, що рідкісноземельні елементи порушують кореляцію у взаємодії кисневих октаедрів TiO₆ у вакансійній перовскітоподібній структурі БЛТ, пригнічуючи «м'яку» фононну моду. Установлено також, що виявлена в БЛТ зв'язана електрон-фононна поляризація трохи підвищує діелектричні втрати НВЧ діелектрика в діапазоні сантиметрових хвиль.

Виявлений низькоенергетичний релаксаційний процес пояснює як термостабільність, так і фундаментальні діелектричні втрати досліджених речовин.

Монофазні полікристалічні змішані оксиди БЛТ (BaLn₂Ti₄)O₁₂, де Ln = La, Pr, Nd, Sm і Еu мають незвичне поєднання властивостей: досить велику є_{НВЧ} (зазвичай характерну для пара- та сегнетоелектриків) і порівняно невеликі НВЧ утрати (що вказує на малу інерцію основних механізмів поляризації), а також унікальну можливість керувати величиною і навіть знаком *TK*є (табл. 3.6). Саме остання особливість БЛТ і забезпечує одержання на їх основі твердих керамічних розчинів з *TK*є \rightarrow 0: оскільки знак TKє змінюється між неодимом і самарієм, у регулярному твердому розчині можна комбінувати БЛТ, що мають *TK*є <0 і *TK*є > 0 (рис. 3.17).

Таблиця 3.6

Значення є і ТКє за температури 300 К згідно з даними
надвисокочастотних вимірювань на частоті 9,4 ГГц

Параметр	Ln						Порівняння	
	⁰ La	¹ Ce	² Pr	³ Nd	⁵ Sm	⁶ Eu	TiO ₂	CaTiO ₃
3	110	90	85	83	80	75	100	150
ТКε, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	-700	-400	-250	-80	+60	+100	-900	-1600

Примітка. Цифрою в рідкісноземельних елементах показано заповнення його 4*f*-оболонки. Для порівняння наведено параметри рутилу і перовскіту.



Рис. 3.17. Термостабільний НВЧ діелектрик – БЛТ у потрійній системі оксидів ВаО – TiO₂ – Ln₂O₃: *a* – залежність діелектричної проникності і ТКє від концентрації TiO₂ у системі TiO₂− Ln₂O₃; *б* – вплив різних лантаноїдів на значення і знак *ТК*є у БЛТ

Природу великих значень є і низьких НВЧ діелектричних утрат БЛТ зумовлено високополярними з'єднаннями вершин кисневими октаедрами; ця ж структурна особливість вирізняє і рутил. Важливо відзначити, що в інших модифікаціях TiO₂ (анатазу та брукіту, у яких октаедри TiO₆ з'єднані ребрами або гранями) значення є_{НВЧ} у кілька разів менше, ніж у рутилі.

Барієлантаноїдні тетратитанати досліджували в широкому частотному інтервалі $10...10^{13}$ Гц та в діапазоні температур 4...1000 К, щоб з'ясувати природу їх поляризації, а також фізичну причину, за якої в них можливе керування знаком *ТК*є. У цьому єдина, але важлива перевага БЛТ перед рутилом і перовскітами. Порівняння оберненої діелектричної проникності основних сполук БЛТ із параелектриками показано на рис. 3.18. Електричні властивості «базової» сполуки La–БЛТ, на перший погляд, близькі до властивостей рутилу, тому що мають подібні за знаком і величиною значення є і *ТК*є (див. табл. 3.6). Але, як видно з рис. 3.18, фізична природа від'ємного *ТК*є у рутилі й La–БЛТ «фундаментально» розрізняються: для БЛТ характерний *мінімум* 1/є, що свідчить про релаксаційну поляризацію.



Рис. 3.18. Порівняння температурних залежностей 1/є і tg δ (штрихові криві) БЛТ (La, Pr, Nd, Sm) і параелектриків CaTiO₃ і SrTiO₃; нижче за 300 К – частота 1 МГц, вище за 300 К – частота 10 ГГц

На відміну від рутилу, який є «жорстким» параелектриком із залежністю $\varepsilon(T)$, що задовольняє закон Кюрі – Вейса, для La–БЛТ виконується закон Кюрі: $\varepsilon(T) = \varepsilon_i + K/T$.

Зміна електронного заповнення орбіталей в БЛТ істотно впливає на процес низькоенергетичної електронної релаксації, завдяки якій вплив ґратчастої «м'якої моди» (що зумовлює принципову нетермостабільність рутилу і перовскітів) у БЛТ удається знизити, уводячи між кисневими октаедрами рідкісноземельних елементів іони з «в'язкою» електронною 4*f*-оболонкою, що пригнічує у БЛТ далекодійну взаємодію октаедрів (від цієї взаємодії залежить прояв «м'якої моди»), але не знижує при цьому високої поляризовності з'єднаних вершинами октаедрів. Температурні аномалії є у БЛТ супроводжуються максимумами діелектричних втрат (рис. 3.19), що типово для релаксаційної поляризації. У ряді рідкісноземельних елементів: La – Pr – Cd – Sm максимуми є і tgδ, по-перше, різко зменшуються за величиною, а, по-друге, зміщуються в діапазон ще нижчих температур (рис. 3.19). Із підвищенням частоти, як це і має бути для релаксаційних процесів, максимуми діелектричного поглинання зміщуються в область вищих частот. Низька енергія активації (~ 0,01 еВ) приводить до того, що вище від температури 100 К максимуми втрат можна спостерігати тільки в міліметровому діапазоні хвиль (рис. 3.20).



Рис. 3.19. Низькоенергетичний релаксаційний процес у La–БЛТ: за частот 1...600 кГц аномалії є і tg δ, які видно в температурному інтервалі 4...60 К за частот 90...180 ГГц

Технічні застосування БЛТ можливі, оскільки низькоенергетична електронна релаксація не може робити великого внеску в діелектричні втрати в діапазоні частот 0,3...10 ГГц.

Однак за більших частот на міліметрових хвилях tg δ у БЛТ істотно підвищується зі збільшенням частоти: тут «фундаментальні» механізми, що зумовлюють загасання фононних мод, поєднуються з високочастотним релаксаційним процесом.

Ось чому діелектричний спектр БЛТ за нормальних температурних умов характеризується мінімумом утрат у діапазоні частот 0,3...3 ГГц (рис. 3.20).



Рис. 3.20. Частотна залежність є' і є" БЛТ за температури 300 К

З експериментальних даних випливає, що в неодимових БЛТ «фундаментальні» діелектричні втрати нижчі, ніж в інших досліджених сполуках, що й дає змогу рекомендувати Nd–БЛТ для виготовлення більш високочастотних НВЧ діелектриків у твердих розчинах із Sm–БЛТ і Еu–БЛТ.

Таким чином, на підставі досліджень у діапазоні НВЧ діелектриків високої діелектричної проникності зроблено деякі припущення про те, у яких оксидних сполуках доцільний пошук перспективних НВЧ матеріалів. Фізична модель поляризації пояснює особливості властивостей БЛТ, у яких виявлено інтенсивні релаксаційні процеси з великим діелектричним внеском і дуже низькою енергією активації.

За використовуваних на практиці температур 200...400 К релаксаційна частота електронних у БЛТ процесів значно перевищує НВЧ, і тому «релаксаційний внесок до є» забезпечує разом з гратчастим діелектричним внеском температурну стабільність сумарної діелектричної проникності. Механізм аномально високої і термостабільної є_{НВЧ} у БЛТ полягає в тому, що «м'яка» гратчаста мода (що зазвичай приводить до нетермостабільності в рутилі й перовскіті) «пригнічена» рідкісноземельними іонами, які порушують далекодійний кореляційний зв'язок з'єднаних вершинами кисневих октаедрів TiO₆. Причина істотного підвищення діелектричних утрат у БЛТ у сантиметровому і міліметровому діапазонах НВЧ полягає у фундаментальній особливості НВЧ гратчастих коливань, зв'язаних у БЛТ із низькоенергетичним релаксаційним процесом. Однак ця особливість БЛТ не є великим недоліком для їх використання на дециметрових хвилях.

3.5. Мікрохвильові властивості мінералів, стекол, ситалів, кераміки та плівок

Мікрохвильові дослідження дають змогу отримувати важливу інформацію про НВЧ параметри багатьох речовин, що вкрай важливо для оцінювання і розрахунків поширення та поглинання сигналів телекомунікаційних мереж, для радіолокації, а також для НВЧ діагностики сільськогосподарських об'єктів та продукції. Зокрема вода, що на низьких частотах та радіочастотах характеризується діелектричною проникністю $\varepsilon \sim 80$, у діапазоні НВЧ має релаксаційну дисперсію, тому що на частоті 10 ГГц за температури 25° С для води $\varepsilon = 55$ та tg $\delta = 0,6$. Лід на тій же частоті за температури мінус 12° С характеризується параметрами $\varepsilon = 3,17$ і tg $\delta = 0,007$. Оскільки сільськогосподарські продукти містять воду, то за допомогою мікрохвильових досліджень можна успішно провадити діагностику їх вологості та якості.

Але найбільш важливі НВЧ дослідження різних неорганічних матеріалів, що широко застосовують в електротехніці та електроніці, оскільки тепер мікрохвилі домінують повсюди – в телекомунікаційних мережах, у системах телебачення, мобільних телефонів тощо.

3.5.1. Мінерали

Багато природних кристалічних і полікристалічних діелектриків, які здавна застосовують у техніці, не втратили значущості й дотепер: їх використовують як у монолітному стані, так і як складові частини у композиційних діелектриках. Природні діелектрики також входять як компоненти в НВЧ пристрої; іноді встановлювані деталі, зроблені з цих діелектриків, впливають на поширення НВЧ випромінювання.

До діелектриків-мінералів належить слюда, що має високі електроізоляційні властивості і характеризується термостійкістю. Слюда-мусковіт з хімічним складом 6SiO₂·3Al₂O₃·K₂O·2H₂O має параметри: $\varepsilon \sim 7...8$; $\sigma = 10...11$ См/м; $tg\delta < 10^{-3}$, а слюда-флогопіт із складом $6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot K_2O \cdot 2H_2O$ характеризується значеннями $\varepsilon \sim 6...7$; $\sigma = 10^{-10}$ См/м; $tg\delta < 10^{-2}$.

Температурну залежність НВЧ параметрів виготовленого із слюди мікалексу різної пористості показано на рис. 3.21.





З-поміж гірських порід, крім слюди, слід відзначити також *мармур*, що складається переважно з мінералу кальциту (CaCO₃) і характеризується на НВЧ такими параметрами: $\varepsilon \sim 8,5$; tg $\delta < 0,1$.

Крім того, до таких діелектриків належать **шифер** (70 % SiO₂ + + 20 % Al₂O₃ з домішкою CaO) для якого $\varepsilon \sim 6...10$; tg $\delta < 0,1$, та *тальк* (3MgO·4SiO₂·2H₂O) з параметрами: $\varepsilon \sim 4...5$; tg $\delta < 0,01$. Природний діелектрик **янтар** (один з найкращих на постійній електричній напрузі) на частоті 10 ГГц характеризується значеннями $\varepsilon = 2,5$ і tg $\delta = 0,01$.

3.5.2. Стекла і ситалі

Серед матеріалів електронної техніки, у тому числі мікрохвильової техніки, важливе значення мають *стекла* – квазіаморфні речовини, утворені із системи різноманітних оксидів. До склоутворювальних оксидів належать переважно SiO₂, B₂O₃ і P₂O₅ (відповідно силікатні, боратні та фосфатні стекла). До їх складу можуть входити також лужні оксиди (Na₂O, K₂O) та лужноземельні оксиди (CaO, BaO), а також PbO, ZnO, Al₂O₃ тощо.

Силікатні безлужні стекла (плавлений кварц) мають дуже високу нагрівостійкість, а також добрі електричні властивості: $\varepsilon = 3,75$; $\sigma = 10^{-12}$ См/м; tg $\delta \sim 10^{-4}$. Плавлений кварц має також найменший із всіх твердих діелектриків коефіцієнт термічного розширення. Але із кварцового скла важко виготовити вироби складної конфігурації і з малими допусками за розмірами. Результати дослідження плавленого кварцу на частоті 10 ГГц у широкому інтервалі температур показано на рис. 3.22.



Рис. 3.22. Значення є і tgб для плавленого кварцу за частоти 10 ГГц

Силікатні лужні стекла без важких оксидів (рис. 3.23) вирізняються низькою нагрівостійкістю та гіршими електричними параметрами ($\varepsilon \sim 6...7$; tg $\delta \sim 10^{-2}$ на частоті 10 ГГц); однак лужні стекла легко обробляти.



Лужні силікатні стекла з важкими оксидами (наприклад, свинцеві та барієві) також мають хорошу оброблюваність і при цьому мають підвищені електричні властивості (є ~ 3...12; $\sigma = 10^{-10}$ См/м; tg $\delta \sim 10^{-3}$). Технологія виготовлення стекол здатна задовольнити найрізноманітніші вимоги техніки. Наприклад, для електровакуумних стекол визначальним параметром є коефіцієнт термічного розширення α_{ct} .

Для забезпечення герметичності у місці введення металевих деталей у скло цей коефіцієнт має бути близьким до $\alpha_{\rm M}$ (металу). Такі стекла використовують у потужних лампових генераторах НВЧ. Характеристики одного з таких стекол показано на рис. 3.24.

Ізоляторні стекла, які легко металізуються, широко використовують як герметичні введення проводів в електричні конденсатори різних типів. Такі стекла мають високу електричну міцність, що вкрай необхідна для ввідних контактів у герметичних конденсаторах для запобігання електричному пробою (конденсаторні стекла).



Рис. 3.24. Температурна залежність є і tgб для вакуумного скла (використовують для спаїв із залізом)

Оптичні стекла – це флінти (які містять PbO) і крони (які містять BaO). Такі стекла мають високу прозорість і підвищений коефіцієнт заломлення, вирізняються незначною провідністю і малим тангенсом кута втрат. Наприклад, скло марки «корніг» на частоті 10 ГГц характеризується параметрами $\varepsilon = 6,6$ і tg $\delta = 0,007$.

До складу *рентгенівських стекол* входять елементи з малою атомною масою – для прозорості рентгенівських променів (наприклад, зі вмістом BeO і Li₂O). Берилієве скло на частоті 10 ГГц має параметри $\varepsilon = 4,2$ і tg $\delta = 5 \cdot 10^{-4}$. Скло з великим умістом свинцю, навпаки, сильно поглинає рентгенівські промені.

Лазерні стекла (є ~ 3…6; tgб…10⁻³) використовують як матриці для активних іонів оптичних квантових генераторів. На практиці це зазвичай барієве скло, яке активоване рідкісноземельними іонами, зокрема неодимом. Основні переваги лазерних стекол порівняно з монокристалами полягають у їх технологічності, однорідності, легкості виготовлення та високій оптичній якості.

Ситали – це стеклокристалічні матеріали, отримані шляхом стимульованої кристалізації стекол спеціального складу. Як і стекла, ситали мають майже нульову пористість та подібно кераміці складаються із дрібних зерен-кристалітів. Таким чином, ситали займають проміжне положення між стеклами і керамікою.

Ситали вирізняються високою механічною міцністю, хімічною стійкістю, підвищеною теплопровідністю і хорошими електричними характеристиками ($\varepsilon \sim 5...12$; $\sigma = 10^{-10}$ См/м; tg $\delta \sim 10^{-3}$).

Під час виготовлення ситалів до складу стекол уводять домішки речовин, які спричиняють зародкотворення кристалізації, що надалі стимулює процес кристалізації у всьому об'ємі виробу, внаслідок чого в ньому досягається однорідна мікрокристалічна структура. Після закінчення технологічного процесу вміст кристалічних фаз у ситалах може досягати 95 %, причому розміри оптимально розвинених кристалів становлять 0,05...1 мкм.

У фотоситалах (*photoceramics*), утворених під час ультрафіолетового опромінення та нагрівання, як каталізатори кристалізації використовують Ag, Cu, A1 та ін.

У термоситалах (*pyroceramics*) каталізаторами кристалізації є TiO_2 , FeS, B_2O_3 , а також фториди та фосфати металів. Ситали використовують для основ мікросхем і низки інших важливих виробів сучасної техніки.

На мікрохвилях із ситалів виготовлюють радіопрозорі захисні високостійкі екрани для радарів літаків та ракет.

3.5.3. Діелектрична кераміка

Кераміка – це полікристалічний матеріал, створений унаслідок високотемпературного синтезу; як правило, це складна система з умістом оксидів металів.

Крім кристалічної фази, кераміка зазвичай складається зі склоподібної фази (зв'язує кристаліти) та закритих газових пор. Керамічним діелектрикам властиві висока нагрівостійкість, відсутність гігроскопічності, задовільні електричні характеристики за достатньої механічної міцності, стабільність характеристик і надійність, стійкість до впливів випромінювань високої енергії.

Перевагою кераміки є можливість отримання заздалегідь заданих характеристик зміною хімічного складу і технології виробництва. Наприклад, *стеатитова, шпінелева* і форстеритова кераміка ґрунтуються на системі оксидів MgO—Al₂O₃—SiO₂, однак вони мають різні структури кристалічних фаз і внаслідок цього – різні електричні параметри. На високих і надвисоких частотах діелектричні втрати такої кераміки невеликі (рис. 3.25).



Рис. 3.25. Діелектрична проникність є і тангенс кута втрат tgδ форстеритової кераміки на різних частотах: *I* – за температури 22 °C; *2* – за температури 85 °C

Установлювальну кераміку ($\varepsilon < 10$; $\sigma < 10^{-12}$ См/м; tg $\delta \sim 10^{-3}$) застосовують для виготовлення опорних, прохідних і підвісних ізоляторів, панелей, каркасів та інших радіоелектронних компонентів. До цієї кераміки належить *радіофарфор*: це система оксидів ВаO–Al₂O₃–SiO₂ з параметрами $\varepsilon \sim 6...8$; tg $\delta \sim 10^{-3}$, а також високочастотна корундова кераміка (містить 95...99 % Al₂O₃), яка має досить низькі діелектричні втрати та застосовується включно до діапазону HB4 (рис. 3.26).



Рис. 3.26. Значення є і tgδ для алюміноксиду за різних температур на частоті 10 ГГц

З конденсаторної кераміки виготовляють різноманітні конденсатори. Вона складається з комбінації оксидів титану, цирконію і олова. Перовскітову кераміку (на основі CaTiO₃) та рутилову кераміку (на основі TiO₂) розглянуто в розділі 3.4. Титаноцирконієва та станатна кераміки мають менші значення діелектричної проникності ($\varepsilon \sim 20$), але підвищену термостабільність ($TK\varepsilon = 10^{-5}$ K), що важливо для високоякісних конденсаторів.

3.5.4. Діелектричні плівки, інтегровані в мікроелектронні прилади

Подальший прогрес у галузі мікромініатюризації мікроелектронних приладів залежить частково від величини є підзатворних діелектриків високочастотних транзисторів, а також нагромаджувальних конденсаторів у пристроях динамічної пам'яті комп'ютерів (*DRAM*). Натепер ці пристрої працюють уже у діапазоні НВЧ. Заміна тонких плівок діоксиду кремнію ($\varepsilon \sim 3,7$) та нітриду кремнію ($\varepsilon \sim 6$) діелектриками з проникністю $\varepsilon \sim 20...400$ (табл. 3.7) у багато разів зменшує габарити мікроелектронних пристроїв.

Таблиця 3.7

Прості оксиди	3	Складні оксиди	3	
A1 ₂ O ₃	911,5	HfO ₂ SiO ₂	1013	
BaO	3137	$La_2O_3SiO_2$	1620	
CeO ₂	1826	$Y_2O_3SiO_2$	1011	
HfO2	2022	ZrO ₂ SiO ₂	1013	
La ₂ O ₃	2530	HfO ₂ ZrO ₂	2025	
Ta ₂ O ₅	2545	$HfO_{2}Al_2O_3$	1417	
TiO ₂	8095	LaAlO ₃	Близько 25	
Y ₂ O ₃	1114	SrZrO ₃	Близько 25	
ZrO ₂	2225	SrTiO ₃	Менше від 250	
		(Ba,Sr)TiO ₃	Понад 400	

Надвисокочастотні параметри тонких плівок, виготовлених з оксидів підвищеної діелектричної проникності для «підзатворних» шарів польових транзисторів

3.5.5. Нелінійні параелектричні плівки

Нелінійні параелектричні елементи НВЧ (див. підрозд. 3.3) виготовляють у вигляді тонких плівок, нанесених на основу з діелектрика, що має високу теплопровідність (BeO або MgO). Забезпечення основою належного тепловідведення запобігає перегріванню нелінійної на НВЧ плівки, густина енергії якої може досягати великого значення. Різні коефіцієнти теплового розширення основи і плівки призводять до виникнення у плівці механічного напруження, унаслідок чого величина є плівки знижується, а залежність $\varepsilon(T)$ сильно розмивається. Крім того, робоча електрична напруга плівки знижується, а пробивна напруга підвищується. Можливість електричного поля E керувати величиною діелект-

Можливість електричного поля E керувати величиною діелектричної проникності є у діапазоні НВЧ для створення електрично керованих пристроїв обговорюється в літературі вже близько 40 років. У цій галузі досягнуто позитивних результатів та реалізовано різні НВЧ пристрої, що не вийшли, проте, за межі лабораторних макетів. Тільки в останні роки технологія тонких сегнетоелектричних плівок стала настільки досконалою, що з'явилася реальна можливість виготовлення НВЧ приладів, конкурентоспроможних порівняно з напівпровідниковими і феромагнітними НВЧ приладами, що здавна випускаються промисловістю.

можливість виготовлення нъч приладів, конкурентоспроможних порівняно з напівпровідниковими і феромагнітними НВЧ приладами, що здавна випускаються промисловістю.
Для застосування в техніці НВЧ перспективними виявилися тільки сегнетоелектрики з фазовим переходом типу «зміщення» (див. підрозд. 3.7), причому вони мають бути регулярними твердими розчинами і використовуватися *вище* від точки Кюрі, тобто у тому температурному інтервалі, у якому плівки перебувають у параелектричній фазі) діелектричні втрати плівок у діапазоні НВЧ різко підвищуються через появу полідоменної структури. Використання сегнетоелектриків з розмитим фазовим переходом як нелінійних елементів НВЧ (див. підрозд. 3.4) небажане, оскільки великий внесок у діелектричні втрати робить діелектрична релаксація, яка характерна для розупорядкованої структури цих сегнетоелектриків. Винятком могли б бути діелектрики з електронною релаксацією, у яких істотні втрати виявляються тільки на міліметрових хвилях (див. підрозд. 3.4), але для керування величиною є у таких діелектриках необхідні дуже високі напруженості поля *E*.

Для «безінерційного» керування потрібні параелектричні плівки товщиною 0.1...1 мкм та діелектричною проникністю $\varepsilon = 300...1000$, нанесені на діелектричну основу з $\varepsilon_{\pi} \approx 10$. Ці плівки можуть бути використані для виготовлення електричних конденсаторів як звичайної, так і планарної конструкції. Для реалізації планарних НВЧ конденсаторів електроди наносять на плівку у вигляді гребінкової

структури і тільки з одного боку плівки. Для застосування в діапазоні НВЧ розміри цих конденсаторів становлять мікрометри.

Типову характеристику $\varepsilon(E)$, що використовується в плівкових пристроях НВЧ, показано на рис. 3.27. Теоретичні розрахунки показують, що «керованість» параелектриків зовнішнім електричним полем зсуву – параметр $\Delta \varepsilon / \varepsilon_m$ – тим більша, чим більше значення ε . При цьому нелінійність *N*, як було показано у підрозділі 3.3, суттєво підвищується із значенням діелектричної проникності:

$$N = \varepsilon^{-1} d\varepsilon / dE \sim \varepsilon^3$$
.



Рис. 3.27. Електрична керованість величиною діелектричної проникності параелектричних плівок (показано відносний параметр $\Delta \varepsilon / \varepsilon_m$ для плівок BST: ε_m за поля E_m характеризує робочу область за фазової модуляції)

Однак за великого значення є стає меншою термостабільність пристрою. Більш того, пристрій з великою є складніше узгодити з імпедансом самого НВЧ тракту, в якому діелектрична проникність інших компонентів невелика.

Зазвичай, чим тонша параелектрична плівка, тим менші значення є і діелектричних утрат tgδ, але при цьому знижується і керованість $\Delta \varepsilon / \varepsilon_m$. Істотне зниження НВЧ утрат спостерігається в епітаксіальних плівках BST або SPT через «жорсткий» вплив підкладки на властивості плівки (здебільшого підкладкою є монокристал MgO). Таким чином, є значні технологічні можливості для прийняття компромісних технічних рішень щодо виготовлення плівки і пристроїв на ній. Діелектричні втрати плівок значно менші за втрати об'ємних зразків таких самих сегнетоелектричних (або параелектричних) нелінійних елементів НВЧ. Частотну залежність коефіцієнта втрат є" = є·tgδ для трьох основних сегнетоелектричних матеріалів показано на рис. 3.28 – порівняно з утратами у напівпровідникових підкладках, на яких синтезуються плівки інфрачервоним або мікрохвильовим нагріванням.







Дослідження показують, що в об'ємних сегнетоелектричних матеріалах поглинання енергії НВЧ у десятки разів більше, ніж у параелектричних плівках.

Максимум утрат у полікристалічному титанаті барію (BaTiO₃) спостерігається на частоті приблизно 2 ГГц, а у свинцевих сегнетоелектриках (наприклад, у PbTi,ZrO₃) – на частоті близько 6 ГГц. Ці частоти відповідають резонансу в русі сегнетоелектричних доменів.

В об'ємному параелектричному зразку BaSrTiO₃ (рис. 3.28, крива 3') НВЧ утрати на порядок менші порівняно зі сегнетоелектриками типу BaTiO₃, оскільки в них немає сегнетоелектричних доменів.

Однак дослідження все ж показують наявність максимуму НВЧ утрат на частоті близько 10 ГГц. Вважається, що ці втрати зумовлюються полярними мікроділянками (субдоменами), що існують у структурі параелектрика Ba,SrTiO₃ навіть за температури вищої від температури Кюрі.

Порівняння частотних характеристик об'ємного параелектрика BaSrTiO₃ і плівок того ж матеріалу (рис. 3.28, криві 3', 3" та 3"') свідчать про те, що субдомени залишаються і в плівках. Саме ці втрати погіршують характеристики нелінійних параелектричних плівок, потрібних для пристроїв НВЧ.

Діелектричні втрати у напівпровідникових підкладках (рис. 3.28, криві 4 та 5) у тисячі разів менші за втрати у плівках і в сотні разів менші за втрати в оксидах (заштрихована ділянка 6). Тому під час синтезу плівок поглинання енергії відбувається саме в оксидах.

Для оцінювання можливостей застосування нелінійних параелектричних плівок НВЧ дослідження плівок і підкладок проводять у широкому інтервалі температур (рис. 3.29).

Втрати у напівпровідникових підкладках (криві 4 та 5) значно зростають за високої температури, оскільки в них еспоненціально збільшується електропровідність.

Температурні максимуми поглинання у BaTiO₃ та PbTiZrO₃ пояснюються сегнетоелектричними фазовими переходами за температур 400 та 570 К відповідно.

В об'ємному BST утрати значно зменшуються з підвищенням температури, але у плівках цей ефект непомітний.



У більшості експериментальних робіт як параелектрик для виготовлення нелінійних плівок використовується «твердий керамічний розчин» BST = (Ba,Sr)TiO₃.

Однак BST, навіть використовуваний вище від точки Кюрі, на НВЧ має значні діелектричні втрати, оскільки вміщений у BST основний компонент (BaTiO₃) характеризується великим загасанням «м'якого» оптичного фонона кристалічної ґратки, який, по суті, визначає сегнетоелектричний фазовий перехід.

На величині НВЧ втрат (tgδ) плівок BST цей механізм помітно позначається вже на сантиметрових хвилях, але ці втрати у BST особливо збільшуються з переходом на міліметрові хвилі.

Як показали дослідження, більш придатним для застосування в діапазоні НВЧ є твердий розчин (Sr, Pb)TiO₃ = SPT.

Обидва компоненти SPT характеризуються малозагасальним «м'яким» фононом і тому роблять порівняно малий внесок у НВЧ втрати.

3.6. Діелектричні спектри сегнетоелектриків типу «порядок–безпорядок»

Частотні залежності різних компонентів діелектричного спектра сегнетоелектричних кристалів можуть бути складними, особливо для полярних кристалів типу «порядок–безпорядок».

Причиною цієї складності є велика анізотропія діелектричної проникності: головні компоненти тензора проникності ε_1 , ε_2 і ε_3 можуть відрізнятися у сотні разів.

Крім того, внески до діелектричної проникності можуть бути зумовлені багатьма різними механізмами поляризації.

Приклад складного діелектричного спектра кристала тригліцинсульфату показано на рис. 3.30:

— залежність сегнетоелектричного внеску ε_2 від частоти в діапазоні 10...10⁴ Гц у сильних полях (СП);

— у слабких полях – на низьких частотах (НЧ);

— на радіочастотах (РЧ);

— на надвисоких частотах (НВЧ) та в інфрачервоному діапазоні (ІЧ);

 — є₁ – частотна залежність несегнетоелектричного зрізу кристала.



Рис. 3.30. Приклад складного діелектричного спектра у кристалі ТГС; температура 290 К, частота в ІЧ діапазоні, см⁻¹; значення хвильового вектора (1 см⁻¹ відповідає 30 ГГц)

3.6.1. Сегнетоелектрики: загальні відомості

Сегнетоелектрики характеризуються *спонтанною поляризацією P*_с, напрямок якої можна змінювати прикладанням ззовні електричного поля. З підвищенням температури спонтанна поляризація сегнетоелектриків знижується до повного зникнення задовго до плавлення кристала. Поляризований стан сегнетоелектриків недостатньо стійкий і тому досить лабільний (податливий). Цей стан може змінюватися під дією зовнішніх впливів: електричного поля, температури, механічного тиску і т. ін. (рис. 3.31).



Рис. 3.31. Залежність поляризованості *P* сегнетоелектриків від напруженості електричного поля і спонтанної поляризованості *P*_c від температури і тиску

Важлива особливість сегнетоелектриків, що дозволяє вважати їх «електричним аналогом феромагнетиків», – це довільний поділ сегнетоелектрика на безліч доменів. Усередині кожного домену спонтанна поляризація спрямована однаково, але в різних доменах напрямки P_c розрізняються. Утворення полідоменної структури в сегнетоелектриках вигідне енергетично, оскільки монодоменний кристал створює в навколишньому просторі зовнішнє електричне поле. Зовнішнє електричне поле E змушує сегнетоелектричні домени, які спочатку були орієнтовані хаотично, набувати однакової орієнтації; при цьому зі зростанням величини E поляризація досягає насичення (рис. 3.31, a). Стан з орієнтованими доменами зберігається у сегнетоелектрику протягом тривалого часу, коли зовнішнє поле не діє. Явище, коли наведена зовнішнім полем поляризація прагне зберігати свій сталий напрямок без впливу поля (E = 0), використовується в електроніці у пристроях сегнетоелектричної пам'яті. Якщо ж змінити полярність прикладеного ззовні поля E і збільшувати його в напрямку, протилежному до P_c , то поляризація, не змінюючи своєї абсолютної величини, стрибком змінить напрямок до $-P_c$. Для такої «примусової» зміни напрямку P_c , тобто для *переполяризації сегнетоелектрика*, до нього треба прикласти електричне поле певної величини, що називається коерцитивним полем E_{κ} (рис. 3.31, *a*). Діелектричний спектр у сильних полях, що перевищують коерцитивне поле, істотно відрізняється від спектра у слабких електричних полях, як це можна показати порівнянням спектра сильного поля з іншими залежностями ε_2 від частоти на рис. 3.30.

Якщо температура сегнетоелектрика перевищує критичну температуру T_{κ} , то зникає як петля гістерезису, так і сегнетоелектричний стан (якщо $T > T_{\kappa}$; $P_c = 0$, рис. 3.31, δ). Так само, як і підвищення температури, на значення P_c впливає і збільшення гідростатичного (всебічного) тиску (рис. 3.31, δ).

Рух доменних стінок під дією електричного поля зумовлює нелінійні й частотні властивості сегнетоелектриків. Петля діелектричного гістерезису (рис. 3.31, *a*) спричиняється вимушеною орієнтацією всіх доменів спочатку в одному, а потім у протилежному напрямку відповідно до напрямку електричного поля.

Переполяризація сегнетоелектрика у зовнішньому полі визначає доменний внесок у діелектричну проникність: $\varepsilon_{\text{дом}} \sim dP/dE$. Значення $\varepsilon_{\text{дом}}$ дуже велике: на рис. 3.30 цей внесок сильного поля досягає 10^5 , а дисперсія $\varepsilon_{\text{дом}}$ має релаксаційний розмитий характер. Частота переполяризації доменів об'ємного кристала зазвичай не перевищує $10^4...10^6$ Гц, але ця частота набагато більша для тонких сегнетоелектричних плівок.

За механізмом спонтанної поляризації сегнетоелектрики поділяють на сегнетоелектрики з фазовим переходом типу «порядокбезпорядок» та на сегнетоелектрики з фазовим переходом типу зміщення (див. підрозд. 3.7). Для динамічних властивостей кристалів з переходом зміщення характерна наявність поперечного оптичного коливання кристалічної гратки, частота якого лежить в інфрачервоній області спектра. Навпаки, для сегнетоектриків типу «порядок-безпорядок» такої частоти немає, і тому діелектрична дисперсія в них більш низькочастотна.

Температурні характеристики основних сегнетоелектриків типу «порядок–безпорядок» показано на рис. 3.32. Зміна діелектричної проникності настільки велика, що потребує використання логарифмічного масштабу. Фазовий перехід добре описується теорією Ландау для фазових переходів другого роду.



і питомої теплоємності (Дж/(град·моль)) для кристалів, близьких до моделі фазового переходу «порядок–безпорядок»: *a* – тригліцинсульфату (ТГС), NH₂CH₂(COOH)₃·H₂SO₄; *б* – дигірофосфату калію (КDP), KH₂PO₄; *в* – сегнетової солі KNa₄H₄O₆·4H₂O

Сегнетоелектрики типу порядок–безпорядок порівняно із сегнетоелектриками типу зміщення характеризуються передусім на два порядки меншим значенням сталої Кюрі–Вейса *C*, а також близькістю температури фазового переходу *T*_к до температури Кюрі–Вейса θ (табл. 3.8). Дослідження частотних спектрів є одним з важливих методів отримання інформації про механізми поляризації діелектриків. Вивчення дисперсії діелектричної проникності є дозволяє оцінювати висновки різних теорій і гіпотез про природу сегнетоелектриків, а також отримувати інформацію про характеристичні частоти і діелектричні внески тих або інших механізмів поляризації.

Таблиця 3.8

Сегнето- електрик	Р _с , мкКл∙см ⁻²	<i>Т</i> к, К	θ, Κ	$\begin{array}{c} C \cdot 10^{-4}, \\ \mathrm{K} \end{array}$	W _g , eB	<i>A</i> /2π, ГГц · К ^{-1/2}
Сегнетова сіль,	0,25	297	291	0,17	_	_
(два пере- ходи)	_	255	257	0,14	—	-
Дейтована сегнетова сіль	_	308	300	_	_	_
(два пере- ходи)	0,35	251	253	-	-	-
ТГС	2,8	322,7	322	0,28	_	8,1
ДТГС	3,2	327,5	327	0,27	_	10
КДР	4,7	123	118	0,28	_	180
ДКДР	4,8	216	208	0,31	_	37
Халькоге- ніди:						
SbSI	50	295	285	23	1,9	_
SbSBr	10	95	82	12	2,2	_
PbTe	-	_	_	14	0,2	_

Основні сегнетоелектричні кристали типу «порядок–безпорядок» і їх властивості за даними НВЧ досліджень

3.6.2. Мікрохвильова дисперсія у тригліцинсульфаті

Порівняно з іншими сегнетоелектричними кристалами тригліцинсульфат (ТГС) більше ніж інші сегнетоелектрики типу «порядок– безпорядок» відповідає теоретичній моделі сегнетоелектриків із спонтанним упорядкуванням структури. Крім того, ТГС натепер є одним з найбільш вивчених сегнетоелектриків.

Дисперсію є у ТГС вивчали як на низьких, так і на високих частотах, деякі дослідження проводили і в інфрачервоному діапазоні. Були отримані дані про властивості ТГС на межах НВЧ та інфрачервоного діапазонів, тобто виконано систематичне дослідження діелектричних властивостей кристалів ТГС. У діапазоні міліметрових і субміліметрових хвиль була знайдена область дисперсії є, пов'язана з коливаннями «сегнетоактивної» групи гліцинію.

Методи дослідження. Низькочастотні й радіочастотні вимірювання (до частоти 10^8 Гц) виконували на стандартних мостах і *Q*-метрах з урахуванням специфіки дослідження сегнетоелектричних кристалів. Вимірювання проводилися в слабких електричних полях (менше ніж $10 \text{ B} \cdot \text{см}^{-1}$): за такої напруги доменна переполяризація сегнетоелектрика майже не відбувається.

Методика НВЧ вимірювань була різною в різних діапазонах. На дециметрових хвилях (0,3...3 ГГц) дослідження проводили з використанням коаксіальних вимірювальних ліній у спеціальному вимірювальному конденсаторі. Зразки виготовлялися у вигляді мініатюрних циліндрів, розміри яких визначалися умовами квазістаціонарності. Похибка визначення є' і є" при цьому становила 15...20 %. На сантиметрових і міліметрових хвилях (5...80 ГГц) вимірювання проводилися методом короткозамкненого хвилеводу, причому електрична довжина зразків була близькою до чвертьхвильової (умова мінімальних похибок). У місцях торкання до стінок хвилеводів зразки металізувалися шляхом розпилення золота або спеціальної срібної пасти. За таких вимірювань похибка визначення є' і є" становила 3...10 %, якщо є' > є". В околі фазового переходу, коли є' < є", похибки були набагато більшими, однак похибка визначення є' була не більшою за 20 %.

Вимірювання в субміліметровому діапазоні (150...600 ГГц) виконували квазіоптичними методами. У променеводі, який складався з лінз Брюстера (що не відбивають променя), формувалася плоска хвиля, яка падала нормально на досліджуваний кристал. Зразок кристала міг обертатися навколо осі напрямку поширення хвилі. Це дозволяло, використовуючи сильний дихроїзм кристалів ТГС, з високою точністю орієнтувати досліджувані кристали відносно вектора електричного поля падаючої хвилі. Досліджувалися температурні й частотні залежності коефіцієнтів передачі і відбивання кристалів. За цими залежностями звичайним чином знаходили величини є' і є'' з похибками 2...5 і 3...8 % відповідно.

Інформацію про дисперсію є у ТГС у довгохвильовому інфрачервоному діапазоні (де хвильовий вектор становить 10...330 см⁻¹, що відповідає 300...10 000 ГГц) отримано під час дослідження спектрів відбивання. Поляризаційні приставки до спектрофотометрів дали можливість розділити анізотропні коефіцієнти відбивання. Розрахунок є*(v) за відомими значеннями коефіцієнта відбивання був проведений за допомогою співвідношення Крамерса–Кроніга. В інфрачервоних спектрах відбивання температурні аномалії коефіцієнта відбивання в околі фазового переходу не були помічені, навіть для сегнетоелектричної орієнтації кристала. Спектри інфрачервоного пропускання монокристалічних зразків ТГС дослідити не вдалося через їх високе поглинання: навіть досить тонкі зразки кристалів виявилися непрозорими. Однак поглинання ТГС у інфрачервоному діапазоні було досліджено додатково на полікристалічних зразках, виготовлених способом пресування порошку ТГС у поліетилені. Ця методика не дозволяє розрахувати діелектричні параметри, але дає змогу отримати додаткову інформацію про смуги поглинання кристала.

Основні результати. Частотні характеристики двох зрізів кристала ТГС – сегнетоелектричного зрізу (параметр ε_2) і перпендикулярного до нього несегнетоелектричного зрізу (параметр ε_3) показано на рис. 3.33 для різних температур. Аналогічні частотні дослідження іншого несегнетоелектричного зрізу ТГС (який характеризується параметром ε_3) вже наводилися раніше (див. рис. 3.30).

У несегнетоелектричних зрізах кристала ТГС істотні зміни ε_3 та ε_1 відбуваються тільки в діапазоні інфрачервоних хвиль; спостерігається також деяке релаксаційне зниження діелектричної проникності на радіочастотах, що не перевищує 20...40 %. В інфрачервоному діапазоні встановлено резонансні піки є' і є" в діапазоні 50...400 см⁻¹, які зумовлені коливаннями різних іонних груп кристала ТГС. Діелектричні втрати ε_3 " та ε_1 " порівняно малі на радіочастота аж до частоти 10¹² Гц. що зумовлює високу прозорість цих кристалів уздовж несегнетоелектричних осей у широкому інтервалі температур та в у всьому НВЧ діапазоні, включаючи і субміліметрові хвилі. Дослідження показали також, що і температурних ано-

малій ε_1 і ε_3 немає: діелектрична проникність плавно зростає з температурою, як і у випадку звичайних іонних кристалів. Поблизу температури фазового переходу відзначається тільки деяке підвищення діелектричних втрат.



У сенгнетоелектричній орієнтації кристала ТГС (уздовж полярної осі 2 кристала) спостерігається дуже складний частотний спектр, який частково показано на рис. 3.30, але тільки за температури 290 К. Частотна залежність діелектричної проникності ε'_2 характеризується кривими *1*, *2* і *3* відповідно до температур 290, 380 та 80 К. Досліджено також і залежність діелектричного поглинання ε''_2 (показано кривими *1*, *2* та *3* на рис. 3.31 за тих же температур).

На інфранизьких та низьких частотах дисперсію є₂ зумовлюють коливання доменних стінок під упливом прикладеного змінного електричного поля. Час орієнтування доменів залежить від напруженості поля за експоненціальним законом; отже, і у слабких полях на низьких частотах частковий рух доменів у ТГС можливий.

У діапазоні радіочастот дисперсія ε_2 ТГС пояснюється осциляцією доменних стінок. Мікроструктурна надвисокочастотна дисперсія ε_2 спостерігається на сантиметрових, міліметрових і субміліметрових хвилях. В інфрачервоній ділянці спектра дисперсії ε_2 , як і у разі ε_1 та ε_3 , характеризується серією резонансів, що описує коливання різних іонних груп у ТГС. Діелектричний внесок цих коливань невеликий, тому жодне з них не може вважатися «сегнетоелектричною м'якою модою» (див. підрозд. 3.3).

Температурну залежність сегнетоелектричної характеристики ε'_2 показано на рис. 3.34.



від температури за різних частот:

I – 1 κΓιι; *2* – 5,5 ΓΓιι; *3* – 16 ΓΓιι; *4* – 26 ΓΓιι; *5* – 37 ΓΓιι; *6* – 80 ΓΓιι; *7* – 250 ΓΓιι

Заштрихована ділянка на цьому рисунку, показана на боці полярної (сегнетоелектричної) фази ТГС, характеризує деяку розбіжність експериментальних даних, отриманих на різних кристалах, а також унаслідок старіння зразків, що характерно тільки для сегнетоелектричної фази.

За температури Кюрі великий і гострий максимум $\varepsilon'_2(T)$ спостерігається як на низьких частотах, так і на радіочастотах, а також і в початковій частині діапазону НВЧ. Однак з підвищенням частоти цей максимум ε'_2 значно знижується і в точці Кюрі навіть перетворюється у мінімум. Такі мінімуми для кристалів ТГС з'являються, починаючи з частоти 1,5 ГГц. Такий мінімум на характеристиці $\varepsilon'_2(T)$ показано на рис. 3.32, *в* на частоті 5,5 ГГц. Далі цей мінімум значно поглиблюється, а вище від частоти 26 ГГц він переходить вже у від'ємну частину шкали є. Така особливість характеристики $\varepsilon'_2(T)$ свідчить про наявність у ТГС певного «резонансного» механізму, пов'язаного з НВЧ дисперсією ε_2 , хоча цей дисперсійний спектр і виявляється дещо «розмитим».

Експериментальні дані НВЧ дослідження ТГС за температури 290 К подано на рис. 3.35 у вигляді діаграми Коул–Коула (є"₂–є'₂). Експериментальні дані на діаграмі відповідають частотам, вираженим у гігагерцах, за яких були проведені вимірювання.



Рис. 3.35. Діаграма НВЧ дисперсії є*₂ у кристалах ТГС

Вигляд цієї діаграми свідчить про резонансний характер дисперсії, але очевидна і «розмитість» цього спектра. До такої «розмитості» дисперсійного спектра може призвести неоднорідність фізичного стану кристала, зумовлена його мікроструктурою, а також наявність у кристалі домішок, дефектів і градієнта температури в кристалі у процесі вимірювань.

3.6.3. Теорія дисперсії є в околі сегнетоелектричного фазового переходу з дипольним упорядкуванням структури

Від температури залежать майже всі характерні для сегнетоелектриків механізми поляризації: змінюється величина їх діелектричного внеску і характеристична частота. Тому дисперсію є у сегнетоелектриках потрібно досліджувати у зв'язку з її температурною залежністю.

У цьому розділі розглядаються тільки ті механізми поляризації, що приводять до дисперсії релаксаційного типу. У полярній фазі така дисперсія спостерігається іноді в зв'язку з незворотним (у сильних полях) і зворотним (у слабких полях) рухами доменних стінок.

У неполярній фазі релаксаційні спектри дисперсії є мають виходити з того, що основний діелектричний внесок у величину $\varepsilon(T) = C/(T - \theta)$ змінюється за законом Кюрі–Вейса.

Релаксаційна дисперсія є, яка пояснюється моделлю теплової орієнтації диполів, у звичайних діелектриках призводить до зсуву $\varepsilon_{\max}(T)$ у діапазон високих частот у міру підвищення температури.

Розрахунки цієї моделі передбачають лінійну залежність $\ln(\omega_{\text{Emax}}/\Omega)$ від 1/*T*, причому з нахилу цієї прямої можна знайти енергію активації *U* (власна частота релаксатора $\Omega = 1/\tau$).

Однак релаксаційна дисперсія є у сегнетоелектриках не завжди підкоряється традиційній температурній залежності, яка різко порушується в околі фазового переходу. Це відбувається через значну зміну з підвищенням температури самих параметрів моделі U і $\Omega = 1/\tau$, які в звичайних діелектриках з релаксаційною поляризацією залишаються сталими.

У сегнетоелектриках, що описуються моделлю фазового переходу типу «порядок-безпорядок», передбачається наявність груп атомів, що мають власні дипольні моменти. У параелектричній (високотемпературній) фазі ці диполі невпорядковані, тобто в кристалах є декілька рівноймовірних орієнтацій дипольних моментів полярних груп, які хаотично розподіляються по цих напрямках під впливом теплових коливань кристалічної гратки. Зі зниженням температури дипольні взаємодії зумовлюють спонтанне упорядкування цих полярних груп, тому виникає фазовий перехід у сегнетоелектричну (спонтанно поляризовану) фазу. Однак і з боку полярної (низькотемпературної) фази поблизу переходу не всі полярні групи цілком упорядковані.

Для вивчення цих процесів значний інтерес становлять дослідження *частотно-температурної залежності* діелектричної проникності і втрат, оскільки можуть бути визначені параметри релаксаційних процесів, які зумовлюють спонтанне упорядкування полярних груп.

Температурна залежність є' в околі дисперсії характеризується *мінімумом* у точці Кюрі замість звичайного для сегнетоелектриків максимуму $\varepsilon(T)$, що спостерігається на низьких частотах (див. рис. 3.34).

Мінімуми $\varepsilon(T)$ у точках Кюрі вперше були виявлені під час мікрохвильових досліджень сегнетової солі (рис. 3.36).

Такі мінімуми спостерігаються, починаючи з частоти 2 ГГц. У міру збільшення частоти ці мінімуми розширяються і поглиблюються. Коли дисперсія $\varepsilon(\omega)$ закінчується, уся температурна аномалія $\varepsilon = C/(T - \theta)$ поступово зникає.

Кристали групи КDP (дигідрофосфату калію) на мікрохвилях також демонструють мінімуми в температурній залежності діелектричної проникності $\varepsilon_3(T)$ – у них сегнетоелектрична вісь – це вісь 3, рис. 3.37.

Порівняння діелектричних спектрів, близьких за структурою кристалів КDP і дейтерованого кристала DKDP (у якому водень замінений дейтерієм), свідчить про різні механізми фазового переходу. Водень здатен тунелювати між двома рівноважними позиціями дипольної структури, у той час як тунелювання більш важкого дейтерію неможливе. Тому й частота дисперсії ε_3 для кристалів KDP на порядок вища за частоту дисперсії ε_3 для кристалів DKDP. Однак в обох кристалах температурний максимум характеристики $\varepsilon_3(T)$ змінюється на мінімум в околі фазового переходу.

Причина мінімумів – критичне сповільнення релаксаційного процесу, що можна спостерігати, порівнюючи температурночастотну залежність $\varepsilon(T, \omega)$ і температурну залежність часу релаксації $\tau(T)$. Таке важливе порівняння показано на рис. 3.38 для кристала ТГС.


Рис. 3.36. Мікрохвильова дисперсія ε'_1 в околі фазових переходів сегнетової солі; частоти, ГГц: I = 0.8; 2 = 5.1; 3 = 8.4; 4 = 10.2; 5 = 20.5; 6 = 27; 7 = 250

Час релаксації в околі фазового переходу різко зростає (рис. 3.38, б). З боку неполярної (високотемпературної) фази, тобто у параелектричній області, це явище зумовлюється збільшенням в околі фазового переходу розмірів динамічних полярних кластерів – мікроділянок у кристалі з однаковим напрямком сусідніх дипольних моментів.

У неполярній фазі вони то з'являються за рахунок дипольдипольної взаємодії, то зникають, коли кореляція диполів у кластерах порушується тепловим рухом.



3 – частота 80 ГГц; 4 – частота 200 ГГц; 5 – частота 340 ГГц

Поблизу температури Кюрі ці кластери найбільші – саме з них спонтанно виникає полярна фаза. Відповідно час релаксації цих кластерів великий, що зумовлює максимум $\tau(T)$ за температури $T_{\rm K}$. З підвищенням температури, у міру віддалення від $T_{\rm K}$ більш інтенсивні теплові флуктуації порушують кореляцію диполів, тому розмір цих кластерів під час нагрівання зменшується і відповідно релаксаційна частота $\Omega = 1/\tau$ зростає. У полярній фазі, нижче за температуру $T_{\rm K}$, поступове збільшення спонтанної поляризації і коерцитивного поля у міру віддалення від $T_{\rm K}$ під час охолодження кристала також приводить до зменшення розмірів кластерів і до зростання $1/\tau$. Характер температурної залежності оберненого часу релаксації є близьким до лінійного закону (рис. 3.38):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{T - \theta}{\tau_0} = \Omega.$$
(3.10)



Рис. 3.38. Залежності $\varepsilon'(T)$ кристалів тригліцинсульфату в діапазоні дисперсії (*a*) і часу релаксації $\tau(T)$ (*б*), визначеного по точках перетину T_{n} кривих $\varepsilon'(T)$ на різних частотах (показаних у гігагерцах)

Параметр θ описусться законом Кюрі–Вейса для ε і може трохи відрізнятися від температури фазового переходу $T_{\rm K}$. Для розглянутого прикладу (тригліцинсульфату у параелектричній фазі) $\theta = 321,6$ К, а параметр релаксації $\tau_0 = 2,0\cdot10^{-10}$ с·К. Для сегнетоелектричної фази (нижче за $T_{\rm K}$) у формулі (3.10) потрібно вибирати інші параметри для опису температурної залежності τ . У наведеному прикладі нижче від фазового переходу за температури $T_{\rm K}$ температура Кюрі–Вейса $\theta = 326,2$ К і $\tau_0 = 0,75\cdot10^{-11}$ с·К.

Дисперсійне рівняння $\varepsilon^*(\omega, T)$ для сегнетоелектриків типу «порядок–безпорядок» можна отримати з рівняння Дебая (1.16), поклавши у ньому $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = C/(T - \theta)$:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon_{\rm III} + \frac{C}{T - \theta + i\omega\tau_0}, \qquad (3.11)$$

причому є_{їч} характеризує внесок швидких механізмів поляризації і мало змінюється з підвищенням температури.

Поява поблизу фазового переходу мінімуму в залежності $\varepsilon'(T)$ на деякій частоті ω_{κ} означає наявність особливої точки на кривій

 $\varepsilon'(T)$ у параелектричній області на цій частоті (див. рис. 3.32). Цю частоту можна знайти з умови

$$\frac{\partial \varepsilon'(\omega, T)}{\partial T} \bigg|_{\substack{\omega \ge \omega_{\mathrm{K}} \\ T \ge T_{\mathrm{K}}}} = 0.$$
(3.12)

Розділивши у формулі (3.11) дійсну та уявну частини і застосувавши до залежності $\varepsilon'(\omega, T)$ рівняння (3.12), отримаємо такий вираз для частоти ω_{κ} , вище від якої має з'явитися мінімум $\varepsilon'(T)$:

$$\omega_{\rm K} = \frac{T_{\rm K} - \theta}{\tau_0} \,, \tag{3.13}$$

де τ_0 і θ – незалежні від температури коефіцієнти, задані співвідношенням (3.10).

Мінімум є'(T) у точці Кюрі означає, таким чином, температурне зміщення і зниження максимуму є'(T) як у полярній, так і в неполярній фазі. У неполярній (параелектричній) фазі (якщо $T > T_{\rm K}$) температура зміщеного максимуму є'(T), яку позначено як $T_{\rm n}$ (рис. 3.39), пов'язана з частотою таким співвідношенням:

$$T_{\pi} = \theta + \omega_{\pi} \tau_0.$$

Таким чином, у випадку застосовності рівняння Дебая з умови (3.13) випливає, що мінімум на температурній залежності є' з'являється, починаючи з частоти $\omega_{\kappa} = 1/\tau$, тобто з центра спектра дебаївської дисперсії.

Для практичного використання співвідношення (3.11) необхідно враховувати той факт, що θ характеризує закон Кюрі–Вейса у п'єзоелектрично «затисненому» кристалі і може відрізнятися від температури фазового переходу $T_{\rm K}$. Рівняння (3.11), що описує дисперсію $\varepsilon^*(\omega, T)$, дозволяє експериментально визначити температурний параметр часу релаксації τ_0 .

З рівняння (3.11) випливає, що температурний максимум є' в діапазоні дисперсії, пов'язаної з механізмом типу «порядокбезпорядок», спостерігається за умови, що $T - \theta = \omega \tau_0$:

$$\varepsilon_{\max/\varepsilon=const} = \frac{C}{2\omega\tau_0} + \varepsilon_{III} \,. \tag{3.14}$$



Рис. 3.39. Пояснення до появи мінімуму ε'(*T*) у точці Кюрі сегнетоелектрика типу «порядок–безпорядок» (*T*_п – точка перетину кривої ε'(*T*) на частоті ω_n)

Звідси

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \frac{T - \theta}{\omega_{\rm K}}; \\ \tau_0 &= \frac{C}{2\omega \left(\epsilon_{\rm max}' - \epsilon_{\rm I} + \eta\right)} \end{aligned}$$

У тих випадках, коли впевнено спостерігається лише початок дисперсії $\varepsilon(\omega)$ в околі фазового переходу, експериментальні дослідження у центрі спектра дисперсії ε можуть бути утруднені через велике загасання сигналу та неможливість спостерігати резонанси на апаратурі.

Для визначення τ_0 можна використовувати зниження, що експериментально спостерігається для $\epsilon'(\omega_1)$ за різних температур:

$$\tau_0 \approx \frac{T - \theta}{\omega_1} \sqrt{\frac{\varepsilon^x - \varepsilon'(\omega)}{\varepsilon^x - \varepsilon_{IK}}}, \qquad (3.15)$$

де ω_1 – частота вимірювань на початку дисперсії, на якій $\varepsilon'(\omega_1)$ знижується на 5...30 % від початкового значення ε^x (ε^x – діелектрична проникність «затисненого» кристала – тобто вище за частоту п'єзорезонансів).

Для визначення τ_0 можна використовувати також дані про величину діелектричних втрат, що зростають на початкову область дисперсії:

$$\operatorname{tg} \delta \approx \frac{\varepsilon''(\omega_1)}{\varepsilon'(\omega_1) - \varepsilon_{\operatorname{IY}}} \frac{T - \theta}{\omega_1}$$

Зазвичай всі три способи визначення $\tau_0(3.13) - (3.15)$ приводять у межах похибки експерименту до однакового результату.

Із формули (3.11) можна знайти вираз для температурночастотної залежності діелектричних втрат $\varepsilon''(\omega, T)$.

Цікавою особливістю температурних максимумів є" є та обставина, що вони *не зміщуються з підвищенням частоти* (на відміну від випадку резонансної поляризації).

У всьому інтервалі частот, де спостерігається явище дисперсії, максимуми $\varepsilon''(T)$ розміщені в околі фазового переходу, тобто якщо $T = T_{\rm K}$. Крім того, на відміну від звичайних для діелектриків пологих релаксаційних максимумів $\varepsilon''(T)$ у сегнетоелектриках з переходом типу «порядок—безпорядок» ці максимуми є гострими.

Унаслідок механічного напруження, дефектів структури або домішок спектр дисперсії $\varepsilon^*(\omega, T)$ може виявитися розмитим: максимум $\varepsilon''(T)$ при цьому виглядає більш пологим, а мінімуму на температурній залежності ε' може навіть не бути.

Можна показати, що мінімуму $\varepsilon'(T)$ у сегнетоелектриках вже немає за таких параметрів розподілу релаксаторів: у моделі Коул-Коула $\alpha \ge 0,4$, у моделі Кірквуда $\lambda \le 0,7$ і в моделі Гаусса $\sigma \ge 3$.

3.6.4. Узагальнення діелектричних спектрів невпорядкованих сегнетоелектриків

Частотно-температурну залежність діелектричної проникності, типову для сегнетоелектриків з фазовим переходом «порядок– безпорядок», показано на рис. 3.40.



Рис. 3.40. Температурні залежності діелектричних внесків різних механізмів поляризації сегнетоелектриків: вище від *T*_K – демонстраційні криві, наближені до властивостей кристала KDP, а нижче від *T*_K – до властивостей кристалів ТГС

У міру зростання частоти від інфранизькочастотного діапазону до оптичних частот дисперсія є відбувається в декількох відокремлених один від одного частотних інтервалах. Унаслідок цього діелектричну проникність сегнетоелектричних кристалів можна розглядати як суму декількох діелектричних внесків $\Delta \varepsilon_{j}$, зумовлених різними механізмами поляризації. Вище й нижче від температури фазового переходу ці механізми можуть відрізнятися.

У полярній фазі (нижче від точки Кюрі) таких механізмів шість (рис. 3.40; $T < T_{\rm K}$). Це насамперед оптичний внесок $\Delta \varepsilon_1$, зумовлений електронною поляризацією, який у сегнетоелектриках розглянутого типу відносно невеликий (табл. 3.9). Зміна $\Delta \varepsilon_1$ у разі зміни температури характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом (*TK* $\varepsilon < 0$) так само, як і у випадку звичайних іонних кристалів.

Крис- тал	$\Delta \epsilon_1$	ν ₁ , Гц	Δε2	ν ₂ , Гц	$\Delta \epsilon_3$	v ₃ , Гц	Δε ₄	ν ₄ , Гц	Δε5	v5, Гц	$\Delta \epsilon_6$	v ₆ , Гц
Сегне- това сіль	1,5	Понад 10 ¹⁵	4	10 ¹² 10 ¹³	110	9·10 ⁹	60	10 ⁵ 10 ⁶	20	3 · 10 ⁶	500	0,5
Три- гліцин- суль- фат	2,2	Понад 10 ¹⁵	5	10 ¹² 10 ¹³	12	8·10 ¹⁰	3	10 ⁶ 10 ⁷	40	6 · 10 ⁵	1000	0,5

Діелектричні внески і характеристичні частоти різних механізмів поляризації сегнетоелектриків «порядок – безпорядок» за температури 290 К

Мало відрізняється від інших іонних кристалів і поводження інфрачервоного внеску в діелектричну проникність $\Delta \varepsilon_2$: цей внесок зазвичай невеликий, а його температурна залежність характеризується додатним *TK*є. Температурна аномалія ε_2 в околі *T*_K, як правило, незначна на відміну від сегнетоелектриків з фазовим переходом типу зміщення.

Інші показані на рис. 3.40 внески в діелектричну проникність (ділянки 3-6 нижче від $T_{\rm K}$) характеризуються більш низькочастотними механізмами поляризації, тісно пов'язаними із сегнетоелектричним станом кристала.

Загальне для них досить швидке зменшення величини $\Delta \varepsilon_j$ у міру віддалення від T_K , що приблизно можна описати законом Кюрі – Вейса: $\Delta \varepsilon_j = C_j / (\theta_j - T)$, де j = 3, 4, 5 (для різних механізмів), θ_j – температура і C_j – відповідна постійна Кюрі – Вейсса.

Найменше досліджено дисперсію $\Delta \epsilon_3$ у складному для діелектричних вимірювань діапазоні частот. У сегнетовій солі, наприклад, дисперсія $\Delta \epsilon_3$ за температур 260...290 К спостерігається на частотах 3...40 ГГц, а в кристалах ТГС за температур 280...320 К – на частотах 30...200 ГГц.

Механізм цієї дисперсії пов'язаний з вилученням діелектричного внеску з поляризації «упорядкування – розупорядкування» полярних груп.

Як відомо, за невеликих значень $T_{\rm K} - T$, де внесок $\Delta \varepsilon_3$ великий, спонтанна поляризованість у сегнетоелектриках «порядок – безпорядок» далеко не досягає свого максимального значення.

Отже, у цих кристалах утримується значна концентрація полярних атомних груп з дипольними моментами, напрямленими протилежно P_c у кожному домені. Виникнення таких неупорядкованих груп у полярній фазі ініціюється тепловим рухом атомів, а їх зникнення – внутрішнім електричним полем; вони з'являються і зникають («мерехтять») в об'ємі кристала з частотою, що залежить від різниці температур $T_{\rm K} - T$, що визначає величину внутрішнього (коерцитивного) поля, пропорційного P_c .

Дисперсійні рівняння для $\Delta \varepsilon_3$ за температур нижчих від $T_{\rm K}$ мають бути подібними до рівнянь, що характеризують процеси «упорядкування – розупорядкування» вище від $T_{\rm K}$, за яких цей механізм поляризації домінує. Частота дисперсії $\Delta \varepsilon_3$ у полярній фазі буде трохи вищою, ніж у неполярній фазі (у разі однакового віддалення від $T_{\rm K}$) через внутрішнє поле, що виникає разом зі спонтанною поляризацією. Електромеханічний внесок у діелектричну проникність $\Delta \varepsilon_4$ в одних кристалах, наприклад, у сегнетовій солі, великий, в інших (тригліцинсульфати) – відносно малий (табл. 3.9).

Дисперсія Δε₄ реалізується у вигляді одного або декількох діелектричних резонансів (рис. 3.41).



Інерційне «затиснення» сегнетоелектричних кристалів спостерігається за частот $10^4...10^6$ Гц, причому величина $\Delta \epsilon_4$ і частотний інтервал цієї дисперсії залежать не тільки від п'єзоелектричних характеристик кристала, але й від ступеня уніполярності полідоменних зразків та їх розмірів, якості металевих електродів та інших випадкових чинників. Іноді п'єзорезонанси істотно ускладнюють дослідження дисперсії $\Delta \epsilon_4$ – механізму, зумовленого осциляцією доменних стінок.

Дисперсію $\Delta \varepsilon_5$ у сегнетоелектриках вивчено найбільш грунтовно. Цей діелектричний внесок пов'язаний з високою поляризованістю доменних стінок, причиною якої одні автори вважають релаксаційний, а інші — резонансний механізм поляризації. За експериментальними даними не можна чітко визначитись на користь одного з цих механізмів, оскільки дисперсійний спектр розмитий у широкому інтервалі частот через відмінність умов, у яких опиняються різні доменні стінки. Останні експерименти свідчать про те, що товщина доменних стінок у кристалах як тригліцинсульфату, так і сегнетової солі не мала (зокрема, за температури 290 К). Під час охолодження кристала з віддаленням від точки фазового переходу внутрішнє поле кристалів збільшується і $\Delta \varepsilon_5$ знижується. Імовірно це зумовлено зменшенням товщини доменних стінок з підвищенням $T_{\rm K} - T$, висока поляризованість знижується, що і призводить до зменшення їх внеску в діелектричну проникність. Ділянка 6 на рис. 3.40 відповідає найбільш низькочастотній з

Ділянка 6 на рис. 3.40 відповідає найбільш низькочастотній з дисперсій $\Delta \varepsilon_j$. Дисперсія $\Delta \varepsilon_6$, безсумнівно, залежить від доменної структури кристала, але на відміну від $\Delta \varepsilon_5$ дисперсія $\Delta \varepsilon_6$ спостерігається в діапазоні інфранизьких частот. На $\Delta \varepsilon_6$ ще більшою мірою, ніж на $\Delta \varepsilon_5$, впливають процеси старіння і дефекти кристала. Більш високочастотні внески $\Delta \varepsilon_{3,2,1}$ майже не залежать від цих чинників.

Два основні механізми переполяризації полягають у переміщенні доменних стінок та зародженні нових доменів, сприятливо зорієнтованих до прикладеного поля. Вважається, що в процесі «старіння» доменні стінки закріплюються поблизу дефектів, що спричиняє появу порогового поля, яке протидіє цьому механізму переполяризації в слабкому зовнішньому полі. Так можна пояснити вплив «старіння» на дисперсію $\Delta \varepsilon_6$.

 \dot{V} неполярній фазі, тобто вище від $T_{\rm K}$, динамічні властивості кристалів «порядок – безпорядок» не настільки складні, як у по-

лярній фазі. Крім оптичного ($\Delta \epsilon_{1'}$) та інфрачервоного ($\Delta \epsilon_{2'}$) внесків у діелектричну проникність, у нецентросиметричних кристалах, наприклад у сегнетової солі і КDP, має відбуватися дисперсія $\Delta \epsilon_{4'}$ – ектромеханічного внеску, величина якого залежить від температури:

$$\Delta \varepsilon_4(T) = \frac{C(T_K - \theta)}{(T - T_K)(T - \theta)},$$

де θ – температура Кюрі–Вейса «затисненого» кристала; C – стала Кюрі–Вейса, майже однакова для «вільного» та «затисненого» кристалів (електромеханічне затиснення зазвичай відбувається в діапазоні частот $10^4 \dots 10^7$ Гц).

Найцікавіший діапазон дисперсії за температури, що перевищує $T_{\rm K}$, подано ділянкою 3'. Дисперсія $\Delta \varepsilon_{3'}$ характеризує динаміку «упорядкування – розупорядкування» полярних атомних груп у кристалах з фазовим переходом «порядок – безпорядок». Пунктирними лініями на ділянці 3' показано характер зміни $\varepsilon'(T)$ за різних частот у діапазоні дисперсії. Такі залежності характеризуються чітко вираженим мінімумом $\varepsilon'(T)$ поблизу фазового переходу. Експериментальні дослідження сегнетоелектриків з переходом, наближеним до фазового переходу другого роду, підтверджують наведені вище теоретичні закономірності. Температурні залежності ε , P_c і C_p трьох кристалів – типових представників різних груп сегнетоелектриків зі структурою, що впорядковується (тригліцинсульфату, дигідрофосфату калію і сегнетової солі), показано на рис. 9.5.

Згідно з теорією у точці Кюрі $\varepsilon_{max} \rightarrow \infty$. Насправді ж недосконалість кристалів і експерименту (щодо тригліцинсульфату), особливості фазового переходу і доменної структури (дигідрофосфату калію) та п'єзоефект (у сегнетовій солі) знижують максимальне значення діелектричної проникності в точці Кюрі. Для кристалів тригліцинсульфату ε_{22max} досягає $3 \cdot 10^5$, кристалів дигідрофосфату калію $\varepsilon_{33max} = 5 \cdot 10^4$ та сегнетової солі $\varepsilon_{11max} = 4 \cdot 10^3$ (індекси при є означають головні компоненти тензора ε_{ij}). Оскільки всі наведені кристали належать до одноосьових сегнетоелектриків, то й сегнетоелектричні властивості виявляються в них тільки вздовж одного з кристалографічних напрямків. Саме ці напрямки, різні для тригліцинсульфату, дигідрофосфату калію і сегнетової солі, характеризуються максимумом $\varepsilon(T)$.

Температурна залежність спонтанної поляризації P_c у всіх трьох кристалах приблизно відповідає характеристиці; $P \sim (\theta - T)^{1/2}$ — спостережувані відмінності дають підставу розглядати відхилення властивостей того або того реального кристала від ідеалізованої найпростішої теорії фазового переходу другого роду. Температурна залежність теплоємності в цілому підтверджує

Температурна залежність теплоємності в цілому підтверджує теорію фазового переходу другого роду, яка передбачає стрибок $C_{\rm p}(T)$ у точці переходу. Відмінності від теорії, що спостерігаються під час експерименту, можна пояснити тим, що в найпростішій теорії Ландау не враховуються флуктуації поляризації.

3.7. Діелектричні спектри сегнетоелектриків типу зміщення

Найбільш дослідженим сегнетоелектриком, що добре описується моделлю фазового переходу зміщення, є титанат барію BaTiO₃. Це один із багатьох сегнетоелектриків зі структурою перовскіту, який характеризується фазовим переходом першого роду.

Основні експериментальні характеристики титанату барію показано на рис. 3.42. Залежно від температури (рис. 3.42, *a*) або від гідростатичного тиску (рис. 3.42, *б*) діелектрична проникність ВаТіО₃ проходить через гострий максимум: у разі нормального тиску – за температури Кюрі $T_{\rm K} \approx 400$ K, або за нормальної температури – під тиском $p_{\rm K} \approx 2,5$ ГПа. Температурний гістерезис є(*T*) в околі фазового переходу свідчить про те, що фазовий перехід є переходом першого роду. Спонтанна поляризація ВаТіО₃ перетворюсться на нуль у точці Кюрі (рис. 3.42, *в*), а теплоємність має максимум (рис. 3.42, *г*). Експериментально отримані за допомогою НВЧ вимірювань параметри декількох інших кристалів типу ВаТіО₃ наведено в табл. 3.10. Титанат кальцію (перовскіт, СаТіО₃) – це параелектрик, і тому він не має параметрів $P_{\rm c}$ і $T_{\rm K}$.

Титанат стронцію (SrTiO₃) може стати сегнетоелектриком, але тільки у прикладеному ззовні електричному полі: це віртуальний сегнетоелектрик. Інші кристали у табл. 3.10 – це сегнетоелектрики.

Крім температури фазового переходу $T_{\rm K}$ у цій таблиці подано параметри закону Кюрі–Вейса, який описує температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі: $\varepsilon \simeq C/(T - \theta)$, а також наведено ширину забороненої зони для електронів провідності W_{g} .



Таблиця 3.10

	v	v	· ·			
Речовина	<i>Р</i> _с , мкКл∙см ⁻²	<i>Т</i> к, К	θ, Κ	<i>С</i> ·10 ⁻⁴ , К	W _g , eB	А/2π, ГГц · К ^{-1/2}
CaTiO ₃	_	_	- 90	4,5	3,2	170
SrTiO ₃	_	-	35	8,4	3,2	180
BaTiO ₃	30	400	388	12	3,3	75
PbTiO ₃	80	780	730	15	3,1	90
KNbO ₃	30	685	625	18	3,4	95
LiNbO ₃	70	1500	_	_	3,6	_

Основні параметри складних оксидів – сегнетоелектричних кристалів типу титанату барію за даними НВЧ досліджень

Дисперсію є характеризує температурний коефіцієнт *A* сегнетоелектричної «м'якої моди», обчислений у неполярній (параелектричній) фазі:

$$\omega_{TO} = A\sqrt{(T-\theta)} . \tag{3.16}$$

Із формули (3.16) випливає, що частота поперечного оптичного фонона ω_{TO} повинна була б перетворитися на нуль, коли температура *T* дорівнює θ . Однак в експерименті це не спостерігається, хоча різниця *T* – θ може бути малою, а частота ω_{TO} – дуже низькою порівняно з іншими частотами кристалічної гратки. У параелектриках температура, за якої $\omega_{TO} \rightarrow 0$, недосяжна, оскільки в них температура Кюрі–Вейса $\theta < 0$ К (див. підрозд. 3.3). У сегнетоелектриках частота «м'якої моди» також завжди $\omega_{TO} > 0$, оскільки фазовий перехід відбувається за температури Кюрі *T*_K, яка вища від температури Кюрі–Вейса θ (у сегнетоелектриках завжди *T*_K > θ).

Різка (критична) температурна залежність ε_{HB4} у параелектричній фазі зумовлюється «м'яким» фононом $\omega_{TO} = 2\pi v_{TO}$, частота якого залежить від температури. Наявність у спектрі коливань кристалічної гратки особливого («м'якого») поперечного оптичного коливання – особлива ознака перовскітових сегнетоелектриків, що за природою фазового переходу належать до *сегнетоелектриків типу зміщення*.

У табл. 3.11 за температурною залежністю є_{нвч} обчислені параметри «м'якої» моди коливань кристалічних граток як для параелектриків (TiO₂, CaTiO₃), так і для сегнетоелектриків (CdTiO₃, BaTiO₃). Крім того, включені дані і про «віртуальні» сегнетоелектрики (KTaO₃, SrTiO₃) – це такі параелектрики, які під зовнішнім впливом легко трансформуються у сегнетоелектрики.

Таблиця 3.11

Мате- ріал	θ, Κ	С, К	A, ГГц·К ^{-1/2}	Мате- ріал	θ, Κ	C·10 ⁴ , K	А, ГГц·К ^{-1/2}
TiO2	-500	4,2	200	SrTiO3	35	8,2	180
CaTiO3	-150	4,0	170	CdTiO3	50	3,1	85
KTaO3	13	5,0	160	BaTiO3	390	11	4

Отримані за надвисокочастотних вимірювань параметри «м'якої» моди для параелектриків або для параелектричної фази сегнетоелектриків: ν_{TO} = A (T-θ)^{1/2}

Наведені у табл. 3.11 дані визначають діелектричні властивості параелектриків у діапазоні НВЧ.

З цієї таблиці видно, що в діапазоні частот 10⁹...10¹¹ Гц у параелектриках і параелектричній фазі сегнетоелектриків мікрохвильової дисперсії є або немає, або тільки починається. Однак нижче від точки Кюрі така дисперсія спостерігається, оскільки вона зумовлена особливостями сегнетоелектричної полідоменної структури.

3.7.1. Діелектрична дисперсія у полярній фазі

Якщо сегнетоелектрик з фазового переходу типу зміщення однодоменний, то в діапазоні надвисоких частот дисперсія діелектричної проникності у ньому не спостерігається, що означає також, що діелектричні втрати також малі. Однак однодоменний сегнетоелектричний кристал – завжди п'єзоелектрик, і тому в ньому на радіочастотах спостерігаються електромеханічні (п'єзоелектричні) резонанси (див. підрозд. 1.5).

Приклад дослідження монодоменного кристала – ніобіту літію, LiNbO₃ – показано на рис. 3.43.

Дослідження проводились у широкому діапазоні частот $1...10^{14}$ Гц. Спонтанна поляризація у цьому кристалі напрямлена вздовж осі 3, і по цій осі діелектрична проникність менша: на частоті 10 ГГц $\varepsilon'_3 \approx 35$.

Перпендикулярно до спонтанної поляризації, по осі I, діелектрична проникність більша: $\varepsilon'_1 \approx 50$.

Розрив даних на частотах близько 1 МГц означає, що в цьому діапазоні на вимірювання впливають електромеханічні резонанси. Наприклад, для механічно «вільного» кристала, тобто до початку резонансів, значення $\varepsilon_1^X \approx 95$, тоді як для «затисненого» кристала $\varepsilon_1^x \approx 95$.

Теорію механічного «затиснення» розглянуто у підрозділі 1.5.

Електромеханічні резонанси характерні лише для монодоменного кристала: на рис. 3.44 порівнюються частотні залежності є'₁ полідоменних і монодоменних кристалів танталату літію LiTaO₃. Показано результати дослідження тільки несегнетоелектричного зрізу цього кристала.



Рис. 3.43. Діелектричний спектр кристала ніобату літію за нормальної температури: a – сегнетоелектричний зріз: $1 - \varepsilon'_3$; $2 - tg\delta_3$; $3 - \varepsilon''_3$; δ – несегнетоелектричний зріз: $1 - \varepsilon'_1$; $2 - tg\delta_1$; $3 - \varepsilon''_1$



I та 2 – відповідно ε'_1 і tg δ_1 полідоменного кристала; *I* та 2' – відповідно ε'_1 і tg δ_1 полідоменного кристала

Для монодоменних зразків характерна серія п'єзорезонансів, частота яких визначається п'єзомодулем і геометричними розмірами досліджуваних зразків. В околі п'єзорезонансів відзначаються також численні максимуми тангенса кута діелектричних втрат tg δ_1 . Спостерігається зниження ε'_1 з частотою від значення $\varepsilon'_1 = 48$ для «вільного» кристала до $\varepsilon'_1 = 42$ для «затисненого» п'єзоелектрика. Це зниження ε'_1 зумовлено п'єзоелектричним внеском у низькочастотну діелектричну проникність. Вимірювання зразка в прямокутному хвилеводі на частоті 10^{10} Гц свідчить, що $\varepsilon'_{1HB4} = 42$, тобто в монодоменізованому кристалі LiTaO₃ HBЧ ді-електрична дисперсія не спостерігається.

Навпаки, у полідоменних кристалах п'єзорезонанси майже не виникають, проте на частотах $10^7...10^{10}$ Гц сильно виражена НВЧ дисперсія є'₁, зумовлена саме полідоменною структурою кристалів. При цьому на частоті 3·10⁸ Гц спостерігається чітко виражений частотний мінімум є'₁, а максимум tgδ зсувається в діапазон вищих частот до 5·10⁸ Гц. Такий характер дисперсії є'₁ відповідає розмитому резонансному спектру: з експерименту випливає, що середня частота модельного осцилятора, що характеризує дисперсію, $v_0 \approx 500$ МГц, а його відносне загасання $\Gamma < 0.6$.

Отже, в монодоменних кристалах сегнетоелектриків з високою точкою Кюрі («жорстких» сегнетоелектриків) з фазовим переходом типу зміщення дисперсії є на НВЧ немає, і НВЧ втрати в них відносно невеликі. Наприклад, у кристалах LiNbO3 і LiTaO3 (табл. 3.12) на частоті 10 ГГц величина втрат tg $\delta < 10^{-3}$ за діелектричної проникності $\varepsilon_{HBY} = 40...50$, але ці монокристали недостатньо термостабільні (див. рис. 3.9, крива 3). Аналогічні дані отримано і для антисегнетоелектриків (наприклад, NaNbO₃), що мають високу діелектричну проникність ($\varepsilon_{HBY} = 100...150$) і невисокі діелектричні втрати, тому що в них і нижче, і вище точки Кюрі НВЧ дисперсії є немає. Важлива особливість як монодоменних сегнетоелектриків типу зміщення, так і антисегнетоелектриків – це додатний температурний коефіцієнт: ТКє = + (2...3) 10^{-4} . Для порівняння у тій же табл. 3.12 показано параметри параелектриків, де НВЧ втрати теж невеликі, але дуже великий від'ємний температурний коефіцієнт: TKε = $-(6...30) \cdot 10^{-4}$. Це явище використовувалось для виготовлення термокомпенсованих діелектричних резонаторів, складених із параелектрика і антисегнетоелектрика.

Таблиця 3.12

Матеріал	З	ΤΚε·10 ⁶ K ⁻¹	tδ [.] 10 ⁴	Матеріал	3	$TK\epsilon \cdot 10^{6}K^{-1}$	tgδ ⁻ 10 ⁴
LiTaO ₃ , ɛ ₃	43	300	4	SrTiO ₃	300	-3000	25
LiNbO ₃ , ε ₃	50	200	3	ВаТіО ₃ , ε ₁ тетрагональна	1200	300	60
KTaO ₃	110	-600	8				
NaNbO ₃	200	1000	20	ВаТіО ₃ , ε ₃ тетрагональна	100	100	5

Надвисокочастотні параметри сегнетоелектриків і параелектриків на частоті 10 ГГц за температури 300 К (за даними Ю. М. Поплавко і співроб.)

У *полідоменних* сегнетоелектричних кристалах і особливо в полікристалічних сегнетоелектриках нижче від точки Кюрі спостерігається сильна дисперсія ε , зумовлена саме полідоменною структурою. Надвисокочастотну дисперсію ε у керамічному титанаті барію показано на рис. 3.45.



Рис. 3.45. Дисперсія діелектричної проникності в полікристалічних сегнетоелектриках – у титанаті барію ВаТіО₃ (зниження ε' і максимум ε") та сегнетоелектричному твердому розчині Ва(Ti, Sn)O₃=BSnT (показано тільки максимум поглинання ε")

Діелектрична проникність на НВЧ знижується більш, ніж у два рази, причому за частоти близько 3 ГГц у ВаТіО₃ спостерігається великий і розмитий максимум НВЧ втрат ($\varepsilon'' \sim 400$). У сегнетоелектричному твердому розчині Ва(Ti, Sn)O₃ цей максимум поглинання НВЧ досягає вже $\varepsilon'' \sim 1000$ (рис. 3.45).

Навіть тонкий шар такої кераміки (завтовшки 100 мкм) призводить до загасання НВЧ сигналу на 90 дБ (це означає майже повне поглинання). Саме через великі діелектричні втрати використовувати керамічні сегнетоелектрики у техніці НВЧ можна тільки як абсорбери.

Доменна НВЧ дисперсія є спостерігається у всіх без винятку сегнетоелектриках незалежно від значення їх діелектричної проникності на радіочастотах. Наприклад, для титанату свинцю «стартове» значення проникності на радіочастотах (є ≈ 130) у десять разів менше за значення є ≈ 1300 титанату барію, однак у діапазоні НВЧ на частоті v ≈ 3 ГГц значення є у РbTiO₃ зменшується вдвічі, як і в

разі ВаТіО₃ (рис. 3.46). Механізм коливання доменних стінок, який «не встигає» на НВЧ і тому призводить до дисперсії, розглянуто в підрозділі 3.7.4



3.7.2. Діелектрична дисперсія є у параелектричній фазі

У більшості сегнетоелектриків з фазовим переходом типу зміщення вище від температури фазового переходу НВЧ дисперсії є немає. Як приклад, на рис. 3.47 показано дослідження титанату кадмію у параелектричній фазі в широкому діапазоні температур на міліметрових хвилях.



Рис. 3.47. Температурна залежність діелектричної проникності титанату кадмію в широкому температурному інтервалі на частотах:

• – 37 ГГц; ү – 77 ГГц

Температурна залежність є для CdTiO₃ відповідає закону Кюрі– Вейса, а діелектричні втрати не перевищують значення 10⁻².

Дослідження, проведені аж до температури 1200 К, свідчать про те, що інтенсивний тепловий рух у кристалічній гратці параелектрика сам по собі не призводить до НВЧ дисперсії.

Титанат кадмію, як і титанат стронцію, характеризується низьким значенням температури Кюрі–Вейса – відповідно $\theta = 50$ К і $\theta = 35$ К (див. табл. 3.12). Необхідно дослідити, чи впливає на наявність чи відсутність НВЧ дисперсії є ця температура. Дослідження показують, що в титанаті свинцю, PbTiO₃, температура Кюрі– Вейса якого дуже висока ($\theta = 740$ К), дисперсії є вище від точки Кюрі все ж немає (рис. 3.48), як і у кристалів SrTiO₃ та CdTiO₃. Температурна зміна є титанату свинцю вище від точки переходу навіть на міліметрових хвилях (37 ГГц, рис. 3.48) збігається із залежністю є(*T*) на частоті 1 МГц.



Отже, дослідження титанату свинцю впевнено вказують на те, що відсутність НВЧ дисперсії у параелектричній фазі не залежить від значення температури фазового переходу. На практиці ці дослідження показують, з яких саме сегнетоелектриків-параелектриків доцільно створювати нелінійні НВЧ елементи з невеликими втратами. Навпаки, в інших сегнетоелектриках, які вважаються близькими до фазового переходу типу зміщення (наприклад, у BaTiO₃) НВЧ дисперсія у параелектричній фазі виникає, хоч і в діапазоні міліметрових хвиль (рис. 3.49).



Рис. 3.49. Температурна залежність діелектричної проникності є і діелектричних втрат tgδ титанату барію на міліметрових хвилях, частота відповідає кривим:

1 – є для (9,4...37) ГГц; 2 – є, 46 ГГц; 3 – є, 75 ГГц; відповідно для tgδ криві 1', 2', 3'

По суті, фазовий перехід у цьому разі має деякі ознаки переходу типу «порядок-безпорядок». Дослідженнями встановлено, що дисперсія, яка починається на міліметрових хвилях і продовжується на субміліметрових, є початком фундаментальної дисперсії, характерної для кристалічної гратки ВаТіО₃, «м'який фонон» ω_{TO} у якої характеризується великим ангармонізмом.

Ця дисперсія, що чітко спостерігається на частотах 60...80 ГГц, майже не залежить від досконалості структури кристала або полікристала BaTiO₃. На практиці це означає, що якщо титанат барію входить у структуру нелінійного елемента HBЧ, то не варто очікувати в такому елементі малих діелектричних втрат, оскільки ці втрати є наслідком фундаментального механізму фазового переходу у BaTiO₃. Не тільки титанат барію характеризується дисперсією на міліметрових хвилях. Інший відомий сегнетоелектрик – піроніобат кадмію CdNbO₃ – також демонструє суттєве зниження є та підвищення діелектричних втрат (рис. 3.50).



Рис. 3.50. Температурна залежність діелектричної проникності є і діелектричних втрат tgδ піроніобату кадмію на міліметрових хвилях, частота відповідає кривим: $I - \varepsilon$, 37 Ггц; $2 - \varepsilon$, 77 ГГц; $I' - tg\delta$, 37 ГГц; $2' - tg\delta$, 77 ГГц

239

Отже, мікрохвильова дисперсія є характерна майже для всіх сегнетоелектриків; виняток становить параелектрична фаза деяких кристалів, таких як титанат свинцю. На рис. 3.51 цю дисперсію показано не у вигляді температурних залежностей є за різних частот, а як частотну залежність є за постійної температури.



Рис. 3.51. Діелектричний спектр SbSJ за температури *T* = 297 К, заштрихована ділянка – результати вимірювань кристалів, отриманих за різними технологіями

3.7.3. Теорія діелектричних спектрів сегнетоелектриків типу зміщення

З експериментальних залежностей $\varepsilon^*(v,T)$, отриманих методами діелектричних вимірювань на міліметрових, субміліметрових і інфрачервоних хвилях, можна отримати дані про частоту v_0 ($v = \omega/2\pi$) і про загасання «м'якої» моди коливань кристалічних граток.

Дисперсія є, що зумовлена пружним зсувом іонів, зазвичай спостерігається в кристалах на частотах близько 10^{13} Гц, але в сегнетоелектриках в околі фазового переходу частота «м'якої» моди частота цих коливань може знижуватися до 10^{11} Гц (див. підрозд. 3.3). Зміна є(v) має резонансний характер.

Спектри декількох кристалів, у яких інфрачервоний внесок у є відрізняється на кілька порядків за величиною, порівнюються на рис. 3.52, *a*.



Рис. 3.52. Дисперсія інфрачервоного внеску в є для іонних кристалів з різною проникністю: *a* – дисперсія ε; *б* – фононні спектри

Помітна загальна тенденція: чим вища діелектрична проникність, тим нижча частота дисперсії є і тим більше загасання Г осцилятора, що описує відповідну моду коливань кристалічної гратки. Наприклад, для кристала КС1 ($\varepsilon_{\Gamma q} = 2,5$, $\Gamma = 0,01$) частота дисперсії вища, ніж для кристала TiO₂ ($\varepsilon_{\Gamma q} = 70$, $\Gamma = 0,2$). Особливо сильне зниження частоти зі зростанням є помітне для параелектрика SrTiO₃ за температури T = 90 К ($\varepsilon_{\Gamma q} = 900$; $\Gamma = 0,9$) і для сегнетоелектрика BaTiO₃ у параелектричній фазі за температури T = 430 К ($\varepsilon_{\Gamma q} = 7000$; $\Gamma = 2,5$).

Фононні спектри цих же кристалів за даними нейтронного розсіювання показано на рис. 3.52, б. Для титанату стронцію й особливо для титанату барію частота поперечних оптичних коливань у центрі зони Бріллюена істотно знижена порівняно з KCl і TiO₂.

Поблизу фазового переходу температурну залежність частоти осцилятора визначають за співвідношенням Кокрена:

$$\omega_0 = A\sqrt{T-\theta} \; .$$

При цьому частота загасання $\gamma = \Gamma \omega_0$ слабко залежить від температури і її можна подати швидкорозбіжним рядом

$$\gamma = \gamma_0 + aT + bT^2.$$

У цьому виразі перший член зумовлений двофононним розсіюванням оптичних коливань ґратки на статичних полях дефектів, а другий і третій члени розкладання у ряд відповідають три- і чотирифононним процесам в ангармонічному кристалі (якими є пара- та сегнетоелектрики). Поблизу фазового переходу порівняно слабкою температурною залежністю γ можна знехтувати. Однак відносне загасання $\Gamma = \gamma/\omega_0$ залежить від температури критично:

$$\Gamma \sim (T-\theta)^{-1/2},$$

що спричинено критичною зміною дисперсійної частоти.

Температурно-частотна залежність є* сегнетоелектриків з фазовим переходом типу зміщення з урахуванням закону Кюрі–Вейса, рівняння Лоренца і співвідношення Лідейна–Сакса–Телера характеризується таким виразом:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon_{\infty} + \frac{C}{T - \theta} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \qquad (3.17)$$

де $\varepsilon(\infty)$ характеризує діелектричний внесок оптичної поляризації і високочастотних інфрачервоних мод; C – стала Кюрі–Вейса (близька до 10^5 K); θ – температура Кюрі–Вейса.

Температурною залежністю у можна знехтувати.

Розділивши дійсну та уявну частини в рівнянні (3.17) і врахувавши формулу Кокрена, отримують:

$$\varepsilon'(\omega,T) - \varepsilon_{\infty} = CA^2 \frac{A^2(T-\theta) - \omega^2}{\left[A^2(T-\theta) - \omega^2\right]^2 + \gamma^2 \omega^2}; \qquad (3.18)$$

$$\varepsilon''(\omega,T) - \varepsilon_{\infty} = CA^2 \frac{\gamma \omega}{\left[A^2 \left(T - \theta\right) - \omega^2\right]^2 + \gamma^2 \omega^2}; \qquad (3.19)$$

$$\operatorname{tg} \delta \approx \frac{\gamma \omega}{A^2 \left(T - \theta \right)} \,. \tag{3.20}$$

Із формули (3.18) випливає, що є' має в діапазоні дисперсії температурний максимум, якщо $T_{me'} > 0$:

$$T_{m\,\varepsilon'} = \Theta + \frac{\omega(\gamma + \omega)}{A^2}, \qquad (3.21)$$

причому максимальна величина діелектричної проникності

$$\varepsilon_{\max}' = \varepsilon_{\infty} + \frac{CA^2}{2\gamma\omega} \,. \tag{3.22}$$

Це означає, що за досить високої частоти у точці фазового переходу має спостерігатися *мінімум* $\varepsilon'(T)$ – так само, як і для сегнетоелектриків, близьких до моделі переходу типу «порядок-безпорядок». Таким чином, температурний мінімум $\varepsilon'(T_K)$ в околі фазового переходу завдяки дисперсії є має спостерігатися у всіх сегнетоелектриках (за винятком невласних).

Температурну залежність є' титанату барію, розраховану вище за Γ_{κ} для неполярної (параелектричної) фази, показано на рис. 3.53. Видно, що максимум є'(*T*) зміщується з підвищенням частоти в діапазоні високих температур, тим самим утворюючи мінімум є'(*T*) у точці Кюрі. Динаміка кристалічної гратки цього кристала у неполярній фазі описується перегальмованим осцилятором: $C = 1,1\cdot10^5$ K, A = 3 см⁻¹·K^{-1/2} і $\gamma = 50$ см⁻¹ (частота міліметрових хвиль часто оцінюється оберненою довжиною хвилі, 1 см⁻¹ дорівнює частоті 30 ГГц).

Вертикальна пряма в точці $T_{\rm K}$ на рис. 3.53 характеризує стрибок є' під час переходу першого роду; мінімум є'(T) спостерігається на частотах 6...8 см⁻¹, пологий максимум є''(T) – у діапазоні 4...20 см⁻¹ у разі віддалення від точки Кюрі $(T - \theta) = 20...100$ К; максимум $\varepsilon''(T)$ відповідає частотам 12...20 см⁻¹ за температури $(T - \theta) = 15...40$ К.



Рис. 3.53. Температурна залежність є' (*a*) і є" (δ) сегнетоелектрика типу зміщення: цифрами на кривих показано частоту (1 см⁻¹ = 3·10¹⁰ Гц)

Температурний максимум ε'' , як випливає з формули (3.19), має спостерігатися на частоти $\omega = A(T - \theta)^{1/2}$. Цей максимум

$$\varepsilon_{\max T}'' = \frac{CA^2}{\gamma \omega} \,. \tag{3.23}$$

Наявність у діапазоні дисперсії максимуму є"(T), який у разі досить високої частоті з*міщується з підвищенням температури* (якщо $T_{\max \varepsilon''} > T_K$), якісно відрізняє сім'ю кривих є"(ω , T), які описуються моделлю дисперсійного осцилятора, від аналогічних кривих, що описуються релаксаційною моделлю (див. підрозд. 3.6). Саме цю обставину можна використати для вибору тієї або іншої моделі під час дослідження поляризації сегнетоелектриків.

Вирази (3.20) – (3.22) дають змогу знайти безпосередньо з експериментальних даних частоту ω_0 і загасання γ , що входять у рівняння (3.17). У випадку, коли досліджено лише на початку дисперсії ε (визначено істотне зростання tgδ, що супроводжується зміною величини ε'), з формул (3.20) або (3.17) можна отримати такі прості вирази для розрахунку величини загасання:

$$\gamma \approx \frac{A^2 (T - \theta)}{\omega} \operatorname{tg} \delta \approx \frac{A^2 (T - \theta)}{\omega} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'_{\mathrm{B}\mathrm{q}}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}} ,$$

де ω – частота вимірювань; ε_0 – проникність до початку дисперсії; ε'_{BY} – зниження ε' на початку (високочастотної) дисперсії. У полікристалічних сегнетоелектриках, а також у кристалах, що

У полікристалічних сегнетоелектриках, а також у кристалах, що мають високу концентрацію дефектів, під час дослідження температурно-частотної залежності величини ε^* , що описується в межах осциляторної моделі, може бути також врахований розподіл дисперсійних осциляторів (як і у випадку релаксаторів).

3.7.4. Узагальнення діелектричних спектрів сегнетоелектриків з фазовим переходом типу зміщення

Частотно-температурну залежність діелектричної проникності, типову для сегнетоелектриків з фазовим переходом типу зміщення, показано на рис. 3.54. У міру зростання частоти від радіочастотного діапазону до оптичних частот просліджуються кілька ділянок дисперсії діелектричної проникності.

На оптичні властивості кристала (крива 1) фазовий перехід майже не впливає (рис. 3.54, крива 1 - 1'). Домінує діелектричний внесок інфрачервоної (граткової) поляризації (крива 2 - 2'). В параелектричній фазі, вище за температуру Кюрі $T_{\rm K}$, «м'яка» мода коливань призводить до максимуму діелектричної проникності, що досягає поблизу фазового переходу значення кілька тисяч. У сегнетоелектричній фазі додається діелектричний внесок від коливань доменів (рис. 3.54, крива 3). Це той самий механізм, що призводить до НВЧ дисперсії є, приклад якої показано на рис. 3.45.

Якщо доменна структура кристала (або полікристала) не збалансована, на радіочастотах і нижче на частотах існує електромеханічний (п'єзоелектричний) внесок до величини є. Дисперсія цього діелектричного внеску на частотах $10^4...10^6$ Гц виявляється як серія п'єзорезонансів (показаних, наприклад, на рис. 3.44). Найбільш низькочастотним, але й найбільшим за величиною є внесок переполяризації доменів, який можливий, однак, тільки у сильних електричних полях.



Рис. 3.54. Характер діелектричного спектра для сегнетоелектриків типу зміщення. Температурна залежність внесків у діелектричну проникність основних механізмів поляризації: 1 – електронна поляризація зміщення за різних температур;
2 – граткова поляризація «м'які фонони» у параелектрічній і полярній фазах; 3 – механізм поляризації доменних стінок у полярній фазі;
4 – електромеханічний (п'єзоелектричний) механізм поляризації; 5 – поляризація від доменного руху в сильних полях

Під час охолодження кристала ВаТіО₃ в околі фазового переходу діелектрична проникність різко зменшується у зв'язку з виникненням спонтанної поляризації P_c (рис. 3.42), що супроводжується збільшенням коерцитивного поля E_{κ} . Це призводить до швидкого підвищення частоти «м'якого фонона» ω_c у напрямку спонтанної поляризації відповідно до зниження є згідно із співвідношенням Лідейна–Сакса–Телера: $1/\varepsilon \sim \omega_0^2$.

Однак усередині доменної стінки спонтанна поляризація і коерцитивне поле дуже малі (близькі до нуля). Ось чому діелектрична поляризація самої доменної стінки дуже велика. Це можна пояснити як «заморожену» параелектричну фазу, що зберігається нижче від точки Кюрі.

За значенням частоти діелектричної мікрохвильової (доменної) дисперсії ($10^9...10^{10}$ Гц) можна оцінити діелектричну проникність усередині доменних стінок, використовуючи співвідношення Лідейна–Сакса–Телера: $\varepsilon \sim (2...3) \cdot 10^5$.

Вище від температури фазового переходу (у параелектричній фазі) частота «м'якої» моди коливань кристалічної ґратки критично зменшується з охолодженням: $\omega_{TO} \sim \sqrt{T - \theta}$. Але температура Кюрі–Вейса θ нижча за температуру Кюрі $T_{\rm K}$. Усередині доменів нижче від фазового переходу частота ω_{TO} , що знижується до значення 10^{11} Гц у точці Кюрі, в полярній тетрагональній фазі стрибком підвищується до значень ω_c і ω_a .

Відповідно діелектрична проникність у доменах зменшується від параелектричного значення $\varepsilon_{T_{\rm K}} = 10\,000$ до анізотропних сегнетоелектричних значень $\varepsilon_c = 100$ і $\varepsilon_a = 2000$, оскільки $\omega_{TO} \sim \sqrt{\varepsilon}$. Однак всередині доменних стінок параелектрична фаза залишається наче «замороженою»; відповідно її частота продовжує знижуватись з підвищенням температури і досягає приблизно 10^{10} Гц (рис. 3.55). Саме за цією частотою і спостерігається НВЧ дисперсія (див. рис. 3.45). Використовуючи співвідношення Лідейна–Сакса– Телера, з цієї частоти можна оцінити поляризовність доменних стінок як таку, за якої кристал мав би проникність $\varepsilon \sim (2...3) \cdot 10^5$.



Рис. 3.55. Пояснення до «виморожування» параелектричної фази в доменній стінці

Поляризовність доменних стінок може бути оцінена не тільки за частотою мікрохвильової дисперсії, але й за даними експерименту з перемикання доменів (рис. 3.56), а саме за максимальною динамічною поляризацією, тобто у такій точці петлі гістерезису, де $\varepsilon_{eb} = dP/dE$.

Ефективна проникність має різкий і великий максимум $\epsilon_{e\phi} \sim (1...5) \cdot 10^5$.



Рис. 3.56. Динамічна діелектрична проникність $\varepsilon = \partial P / \partial T$ у момент переоріентування доменів Отже, дві незалежні оцінки поляризовності доменних меж призводять до аналогічного результату. Тому значення $\varepsilon \sim 3 \cdot 10^5$ можна розглядати як найбільше можливе досяжне значення діелектричної проникності у діелектриках (зауважимо, що у релаксорах значення $\varepsilon \sim 10^5$).

3.8. Діелектричні спектри релаксорних сегнетоелектриків

3.8.1. Особливості релаксорів

Сегнетоелектрики з невпорядкованою структурою характеризуються розмитим максимумом $\varepsilon(T)$ в околі фазового переходу. Але зазвичай такі сегнетоелектрики ε просто твердими розчинами з неоднорідним розподілом структурних іонів і не мають якихось особливостей. Однак у деяких сег-

нетоелектричних композиціях спостерігається винятковий випадок розмитого фазового переходу, названий *релаксорним*. Розмитість $\varepsilon(T)$ зумовлена в них не випадковим розподілом структурних компонентів, а фундаментальними властивостями структури. Відмітною ознакою релаксорів є надзвичайне «пом'якшення» діелектричних і пружних властивостей в широкому діапазоні температур – інші сегнетоелектрики мають такі особливості тільки у вузькому температурному інтервалі в околі точки Кюрі.

Релаксорні сегнетоелектрики (релаксори) характеризуються дуже високою діелектричною проникністю ($\varepsilon = 10^4...10^5$). Відповідно релаксори демонструють унікальні технічні характеристики і перспективні для застосування у багатьох електронних пристроях, перш за все як конденсаторні матеріали, оскільки велике значення є у них зберігається в значному температурному діапазоні. Релаксори характеризуються також значущими електро- та акустооптичними параметрами. Відомо, що і піроелектричний, і п'єзоелектричний ефекти діелектриків пропорційні значенню їх є. Це означає, що піроелектричний ефект у релаксорів можна використовувати у теплових датчиках, а релаксорні електромеханічні приводи – у мікропозиціонерах, мініатюрних ультразвукових моторах, для адаптивних механічних заслінок у мікротехнологіях тощо. Перевагою релаксорних сегнетоелектричних матеріалів є те, що вони *безгістерезисні*, а саме такі електромеханічні приводи необхідні в мікромеханіці (мікродрайвери), у тому числі в діапазоні НВЧ – для мікромеханічного керування параметрами фільтрів і фазообертачів.

Важливим атрибутом більшості електронних пристроїв є їх *швидкодія.* Оскільки основні параметри піро-, п'єзо- та оптичних реласорних перетворювачів залежать від значення є, то вочевидь, і швидкість реагування релаксованого пристрою визначається частотною дисперсією діелектричної проникності, тобто характеристикою $\varepsilon(v)$. Таким чином, для оцінювання обмежень швидкості роботи релаксорних електронних пристроїв необхідно знати частотну дисперсію є релаксорів у широкому діапазоні частот.

Відрізнити релаксори з-поміж інших сегнетоелектриків можна складними методами мікроскопічних або оптичних досліджень. Далі буде показано, як за допомогою методу *діелектричної спектроскопії* можна відрізнити «звичайну» поведінку невпорядкованих сегнетоелектриків від релаксорної, а також показати, що домінуючий внесок у діелектричну проникність релаксорів залежить від електромеханічного зв'язку полярних кластерів у таких матеріалах.

3.8.2. Електрично індуковані пірота п'єзоелектричні ефекти у релаксорах

Піроелектричний ефект характеризує температурну зміну спонтанної поляризації P_c . Піроелектричний коефіцієнт $\gamma = \partial P_c / \partial T$ вказує на величину цього ефекту. Класичний піроефект можливий тільки у 10 класах полярних кристалів, що мають полярну вісь (у піроелектричних класах).

Однак, якщо прикласти ззовні електричне поле (поле зміщення, E_b), будь-який діелектрик набуває індукованої поляризації P_i , яка може бути дуже великою у разі великого значення є: $P_i \approx \varepsilon_0 \varepsilon E_b$. Ця поляризація *створює у діелектрику полярну вісь*, і, таким чином, під впливом поля E_b нейтральний діелектрик набуває властивостей «полярного»: він здатен створювати як піроефект, так і п'єзо-ефект – вони індуковані електричним полем.

Релаксори характеризуються значенням $\varepsilon = 20\ 000...40\ 000$, отже, дуже великим значенням індукованої ззовні поляризації P_i .



Рис. 3.57. Електрично індукована поляризація *P_i*: *1* – у релаксорі РМN; *2* – у параелектрику BST Порівняння значення P_i – одного з найбільш вивчених релаксорів Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ = PMN і найбільш вивченого параелектрика (Ba_{0.6}Sr_{0.4}) TiO₃ = BST, який також має досить велику є ~ 4 000, показано на рис. 3.57.

Індукована поляризація в РМN у декілька разів перевищує таку ж поляризацію у ВST. Крім того, в релаксорах значення P_i суттєво змінюється зі зміною температури, як це показано на рис. 3.58. Саме ця зміна $P_i(T)$ обумовлює електроіндукований пірокоефіцієнт

$$\gamma_b = \partial P_{\rm B} / \partial T,$$

що використовується у високочутливих піроелектричних матрицях, виготовлених з полікристалічного релак-

сорного матеріалу. Однак під час експлуатації такі прилади зі штучним піроефектом потребують прикладення електричного зміщення *E*_b.



Рис. 3.58. Температурна залежність є та P_i релаксора PMN, отримана з піроелектричних досліджень: $1 - P_i$ у полі зміщення $E_b = 10$ кВ/см;

2 – діелектрична проникність є у разі $E_b = 0$;

3 – діелектрична проникність ε_b у разі $E_b = 10$ кВ/см

Отже, під дією електричного поля зміщення релаксорні матеріали набувають піроелектричних властивостей (електрично індукований піроефект). Дуже важливо те, що значення такого «штучного пірокоефіцієнта» в релаксорах може перевищувати пірокоефіцієнт традиційних піроелектриків. Крім того, порівняно зі штучним піроефектом у параелектричних матеріалах на основі BST електрично індукований піроефект релаксорів вирізняється значною термостабільністю, про що свідчить рівномірна похила у широкому температурному інтервалі залежність $P_i(T)$.

Електромеханічні властивості релаксорів вказують на «гігантську» електрострикцію, тобто на квадратичну залежність деформації релаксора *x* від прикладеного до нього електричного поля *E*:

$$x = RE^2, \tag{3.24}$$

де $R - \kappa o e \phi i u i \epsilon h m$ електрострикції, що суттєво залежить від діелектричної проникності: $R \sim \epsilon^2$.

У кристалічних діелектриках, де $\varepsilon = 4...10$, електрострикція зазвичай дуже мала, але у релаксорах значення ε у тисячі разів більше, і тому електрострикція в них більша у мільйони разів, що виправдовує термін «гігантська».

Електрострикція зовні нагадує п'єзоелектричний ефект. Однак «класичний» п'єзоефект можливий тільки для 20 класів полярних або полярно-нейтральних кристалів (п'єзоелектричних класів). Без зовнішнього електричного поля зміщення релаксори не мають п'єзоелектричного ефекту – лінійної залежності електричної поляризації P_i діелектрика від зовнішніх механічних напружень X. Рівняння *прямого п'єзоефекту*: P = dX, де d – п'єзомодуль, але електрострикція нагадує *обернений п'єзоефект*. Цей електромеханічний ефект визначає, що деформація п'єзоелектрика x прямо пропорційна зовнішньому електричному полю:

$$x = dE. \tag{3.25}$$

Хоча *обернений п'єзоефект*, що описується формулою (3.25), подібний до електрострикції (3.24), але він лінійний відносно поля, у той час, як електрострикція – ефект квадратичний. При цьому п'єзоефект можливий тільки у нецентросиметричних діелектриках, тоді як електрострикція – ефект універсальний для всіх діелектриків. Проте обидва ефекти споріднені, тому на основі електрострикції

Проте обидва ефекти споріднені, тому на основі електрострикції можна описати електроіндукований п'єзоефект (рис. 3.59). Електрострикція не залежить від знака поля, оскільки деформація *x*

залежно від поля E характеризується параболою (3.24), Така залежність спостерігається у разі як параелектрика (крива 1, поле зміщення $E_{b,p}$), так і релаксора (крива 2, поле зміщення $E_{b,r}$ на рис. 3.59).



Рис. 3.59. Електрострикція в діелектриках з високою проникністю у разі поля зміщення як п'єзоелектричний ефект ($x' \sim E'$); $E_{b,r} \leq E_{b,p}$

Використовуються відносно великі постійні поля зміщення E_b (менші за змінне електричного поле E'). У результаті псевдолінійний індукований «п'єзоелектричний ефект» можна трактувати як «лінеаризовану електрострикцію», як показано у додатковій системі координат x' - E' (рис. 3.59).

Отже, штучний п'єзоефект у релаксорах виникає під дією зовнішнього поля E_b , а ефективний п'єзомодуль d можна обчислити за формулою

$$d = 2Q\varepsilon_0^2 \varepsilon^2 E_b, \qquad (3.26)$$

де Q – параметр матеріалу, що характеризує електрострикцію; ε_0 – електрична константа.

Експериментальна перевірка формули (3.26) проводилася як у параелектриках із значенням $\varepsilon = 100 - 300$ (рис. 3.60, *a*), так і в релаксорній композиції PMN–PSN із значенням $\varepsilon \approx 12\,000$ (рис. 3.60, *б*). У досліджених параелектриках поперечна компонента електроіндукованого п'єзомодуля d_{31} приблизно у тисячу разів менша, ніж електроіндукований п'єзомодуль d_{33} у релаксорі. Це означає, поперше, що, ефективний п'єзомодуль дійсно пропорційний квадрату діелектричної проникності діелектрика (як було показано теоретично, формула (3.26)). По-друге, отриманий ефективний п'єзомодуль у релаксорах досить великий для практичного використан-
ня в приладах. Цей п'єзомодуль може перевищувати значення п'єзомодуля найкращих зразків сучасної п'єзокераміки на основі звичайних сегнетоелектричних матеріалів типу ЦТС. Але використання індукованого п'єзоефекту в релаксорах потребує прикладання до них поля зміщення.



у центросиметричних діелектриках: *a* – параелектрики *l* – SrTiO₃ (ε = 300); *2* – CaTiO₃ (ε = 150); *3* – TiO₂ (ε = 100); *б* – релаксор PMN–PSN

Отже, релаксорна сегнетокераміка такого роду є перспективним матеріалом для застосування як у піроелектричних датчиках, так і у пристроях з електрично керованим п'єзоелектричним ефектом. Необхідно зауважити, що електроіндукований п'єзоелектричний ефект виникає відразу ж після прикладення поля зміщення і зникає відразу ж після вимикання цього поля, тобто це – *керований п'єзоефект*. Швидкість керування залежить від інерційності поляризації релаксорів, яка визначається діелектричним спектром цих матеріалів.

3.8.3. Особливості частотно-температурних залежностей є релаксорів

Метод діелектричної спектроскопії був застосований до релаксорів з перовскітовою структурою ABO₃ в діапазоні частот $10...10^{11}$ Гц; дослідження залежностей є'(v,T) та є''(v,T) були проведені у широкому температурному інтервалі.

Були досліджені діелектричні спектри релаксорів типу КLT = K_{1-x}Li_xTaO₃ з невпорядкованістю структури у розміщенні іонів типу *A*: валентність іонів K⁺¹ і Li⁺¹, але іон Li⁺¹ дуже малий і займає у структурі нецентральне положення. Діелектричні спектри в широкому інтервалі температур вивчалися також для «класичного» релаксора PMN = PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, у якому невпорядкованість структури спостерігається у розміщенні у структурі іонів типу *B* (валентність +2 у Mg і валентність +5 у Nb). Приклад діелектричного спектра PMN показано на рис. 3.61.



a – ε' та δ – ε" за різних температур, К: *l* – 140; *2* – 200; *3* – 240; *4* – 270; *5* – 290; δ – 300; *7* – 320; *8* – 360; *9* – 400; *10* – 500

Частотне зниження ε' характерне для всього температурного інтервалу досліджень. Ця залежність означає, що поступово у міру підвищення частоти вимірювань той чи інший механізм поляризації не встигає встановитися – спостерігається діелектрична дисперсія. Вона супроводжується максимумами діелектричних утрат $\varepsilon''(v)$.

Як випливає з рис. 3.61, і за високих, і за низьких температур частотний максимум утрат спостерігається в околі 10⁸...10⁹ Гц, тобто на мікрохвилях. Це свідчить про наявність деякого механізму релаксації, специфічного саме для релаксорних сегнетоелектриків.

Для детальнішого аналізу механізмів дисперсії можуть бути корисними саме температурні залежності є' та є" на різних частотах. На рис. 3.62 таку залежність є'(T) показано тільки в діапазоні мікрохвильової дисперсії, що характеризує найважливіший механізм поляризації релаксорів, який суттєво відрізняє їх від інших сегнетоелектриків.



Рис. 3.62. Температурна залежність діелектричної проникності РМN на мікрохвилях на частоті, ГГц: *1* – 0,8; *2* – 8; *3* – 17; *4* – 25; *5* – 37; *6* – 74

У мікрохвильовому діапазоні температурний максимум ε'_{max} залишається широким, але знижується із зростанням частоти майже в десять разів (рис. 3.62). Але найбільш характерною ознакою релаксорів є значне підвищення зі збільшенням частоти температури, за якої спостерігається ε'_{max} .

Для порівняння релаксорів із звичайними сегнетоелектрикамиперовскітами типу ABO₃ були досліджені характеристики $\varepsilon'(v,T)$ головного представника цих сегнетоелектриків – титанату барію (позначений як BT на рис. 3.63). Як і очікувалось із досліджень (підрозд. 3.8.7), позиція температурного максимуму діелектричної проникності ε'_{max} не залежить від частоти в мікрохвильовому діапазоні, оскільки визначається фазовим переходом першого роду.



Рис. 3.63. Частотне зміщення температурного максимуму є у релаксорних сегнетоелектриках PMN і KLT порівняно з «класичним» сегнетоелектриком BT = BaTiO₃ та звичайним твердим розчином BSnT = Ba(Ti,Sn)O₃

Розмитим фазовим переходом вирізняються добре досліджені сегнетоелектричні тверді розчини із заміною як A-ioнiв (Ba, Sr, Ca)TiO₃, так і ioнiв B-ioнiв Ba(Ti, Sn)O₃, Pb(Zr, Ti)O₃ та інші. У сполуках, які характеризуються *розмитим фазовим переходом*, але не належать до релаксорів, температурний максимум діелект-

ричної проникності є'_{max} зі зростанням частоти поступово і неперервно зміщується в бік вищих температур: як за низьких частот $10^2 \dots 10^7$ Гц, так і в діапазоні НВЧ $10^8 \dots 10^{10}$ Гц. На рис. 3.63 показано тільки твердий розчин Ba(Ti, Sn)O₃, позначений як BSnT, але й для (Ba, Sr, Ca)TiO₃, і для PZT = Pb(Zr, Ti)O₃ спостерігається таке ж плавне підвищення температури є'_{max} у міру збільшення частоти. Ізовалентна заміна у перовскітах як іонів А, так і іонів В не призводить до порушення зарядової нейтральності у структурі, і тому розмитість фазового переходу зумовлюється випадковою неоднорідхімічного складу твердого розчину (А',А")ВО3 або ністю A(B',B")O₃. Оскільки від складу залежить точка Кюрі, то в різних мікроділянках сегнетоелектрика фазовий перехід виникає в умовах різних температур, що й дає ефект розширення фазового переходу і широкого максимуму $\varepsilon'(T)$. Удосконалення технології, зокрема краще перемішування компонентів, призводять до більш вузького фазового переходу для такого самого за хімічним складом сегнетоелектрика. Пологий зсув із зростанням частоти положення максимуму $\varepsilon'(T)$ у напрямку підвищених температур (наприклад, BSnT на рис. 3.63) пояснюється тим, що мікрохвильова дисперсія є значно раніше проходить у сегнетоелекричній фазі (доменна дисперсія) ніж у параелектричній фазі (дисперсія зумовлена «м'якою» модою коливань кристалічної гратки). На відміну від «класичного» сегнетоелектрика типу зміщення (титанату барію) за абсолютною величиною максимум $\varepsilon'(T)$ твердих розчинів з розмитим переходом значно знижується. Зовсім інший характер залежності положення ε'_{max} від частоти виявляється у *релаксорах*; наприклад, це PMN і KLT на рис. 3.63. На ділянці *I*, на порівняно низьких частотах (приблизно до 10⁵ Гц), температурна позиція розмитого максимуму є' змінюється так само, як і в сегнетоелектричних твердих сполуках з розмитим переходом і з тієї причини характеризується більш ранньою дисперсією доменного внеску в діелектричну проникність.

На ділянці II (рис. 3.63) для релаксорів типу РМN із підвищенням частоти, починаючи з 10^5 Гц і далі в діапазоні НВЧ до частоти приблизно 10^8 Гц, *температурна позиція максимуму є' не зале*жить від частоти. Тільки починаючи з частоти близько 1 ГГц цей максимум спостерігається за більш високої температури (рис. 3.63, ділянка III).

Для релаксорів типу КLТ ділянка ІІ вузька, але *температурний* максимум є' розщеплюється на два максимуми, температура яких

плавно підвищується зі зростанням частоти, але з різним нахилом, як показано на ділянці *III* для KLT (рис. 3.63). Така біфуркація зумовлена різною природою полярних кластерів у структурі KLT = $K_{1-x}Li_xTaO_3$, які стимулюються вбудованими у структуру диполями, що виникають завдяки нецентральній позиції іонів Li⁺¹.

На відміну від звичайних сегнетоелектричних твердих розчинів без порушення зарядової нейтральності у сполуках типу ABO₃ в релаксорах типу PMN = Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ електрична нейтральність систематично порушується на локальних мікроділянках. В околі двовалентного магнію виникає додатний заряд, який компенсує заповнені оболонки іонів кисню, а в околі п'ятивалентного ніобію з тієї ж причини виникає від'ємний електричний заряд. Ця обставина призводить до стимуляції виникнення полярних кластерів у структурі PMN, завдяки яким фазовий перехід значно розширюється і виникає унікальна лабільність структури, яка пояснює надзвичайно високу ε , «гігантську»електрострикцію.

Узагальнення мікрохвильових досліджень релаксорних сегнетоелектриків показано на рис. 3.64.



Рис. 3.64. Температурна залежність діелектричних внесків від основних механізмів поляризації релаксорів: *1, 1′, 1″* – електронна (оптична) поляризація;

- 2, 2', 2" граткова (іонна) поляризація;
- 3 поляризація доменних стінок (у полярній фазі);
- 3' поляризація міжфазних меж; 4, 4' орієнтація полярних кластерів

На оптичних частотах коефіцієнт заломлення, квадрат якого дорівнює діелектричній проникності ε_{ont} , не має суттєвих температурних аномалій, повільно знижуючись із підвищенням температури (рис. 3.64, криві 1, 1' та 1"). Однак у широкій ділянці розмитого максимуму $\varepsilon'(T)$, позначеному пунктирною лінією (що показує діапазон релаксорної поведінки матеріалу), спостерігається підвищений електрооптичний ефект, який використовують в оптичних пристроях.

У діапазоні НВЧ максимум $\varepsilon'(T)$ дуже розмитий, а ділянка між кривими 2, 2'і 2"та 3, 3'і 3" (рис. 3.64) супроводжується величезним максимумом поглинання енергії (на рисунку не показано).

Граткова (іонна) поляризація релаксорних сегнетоелектриків з діелектричним внеском, обмеженим кривими 2, 2' і 2", вказує на наявність у них «м'якої» моди коливань кристалічної гратки, але вона тут не робить такого визначального діелектричного внеску, як у випадку сегнетоелектриків з переходом типу зміщення (див. рис. 3.54).

Основний внесок у діелектричну проникність релаксорів на широкій ділянці забезпечує *поляризація міжфазних меж* (рис. 3.64, ділянка 3'). Ці межі між флуктуючими полярною та неполярною фазами поступово, у міру зниження температури, перетворюються на доменні стінки і тому за пунктирними лініями (рис. 3.64, ділянка 3) вони нагадують уже звичайну для сегнетоелектриків мікрохвильову доменну дисперсію є (див. рис. 3.54, ділянка 3). На радіочастотах та на їх межі з НВЧ великий діелектричний

На радіочастотах та на їх межі з НВЧ великий діелектричний внесок створює *переорієнтацію полярних кластерів* у прикладеному ззовні електричному полі (ділянка 4'на рис. 3.64). За межами показаними пунктиром, діелектричний внесок 4 вже нагадує електромеханічний (п'єзоелектричний) механізм поляризації сегнетоелектричних доменів, якщо порівняти його з ділянкою 4 на рис. 3.54. Технічну привабливість релаксорів забезпечує саме механізм переорієнтації полярних кластерів, який приводить до значення є ≈ 40 000, тому що з цим механізмом поляризації пов'язані рекордно великі піроефект, електрично керований п'єзоефект та «гігантська» електрострикція. Мікрохвильова спектроскопія, основні результати якої узагальнено на рис. 3.64, дозволяє визначити частотні обмеження технічного застосування релаксорів в електронних пристроях. Щодо піроефекту, то модуляція теплових хвиль зазвичай не перевищує частоти 100 Гц, і тому обмежень щодо використання кластерного механізму поляризації релаксорних сегнетоелектриків немає, оскільки дисперсія надзвичайно великої є починається тільки на радіочастотах (наприклад, див. рис. 3.61). Однак для керування електрично індукованим п'єзоефектом може знадобитися дуже висока швидкодія, але вона обмежується частотною залежністю кластерного механізму поляризації релаксорів. Те ж саме стосується і електрооптичних приладів, виготовлених на основі кристалів релаксорних сегнетоелектриків.

Від актюаторів, виготовлених з релаксорних матеріалів, що мають швидко забезпечувати кероване електричним полем механічне зміщення, теж не можна очікувати дуже високої швидкодії. Вона обмежена геометричними розмірами актюатора (тобто його механічною інерцією). Що стосується *мікро*актюаторів, то їх швидкодія обмежується дисперсією є, яка проявляється вже на частотах від сотень кілогерців.



ПРИКЛАДИ ТЕХНІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ МІКРОХВИЛЬОВИХ **ЛІЕЛЕКТРИКІВ**

4.1. Діелектричні резонансні елементи мікрохвильової техніки

езонансні елементи є важливим класом пристроїв НВЧ. Їх використовують майже в усіх генераторах, підсилювачах, частотомірах, фільтрах та ін. У таких елементах спостерігається стан резонансу, який харак-

теризується високим рівнем нагромадження енергії на відповідних частотах. Розрізняють об'ємні металеві (порожні) резонатори та резонатори, виготовлені з феритових чи діелектричних матеріалів. Далі розглядаються тільки діелектричні резонансні елементи – резонатори. Коливань у резонаторах збуджуються за допомогою елементів зв'язку. За взаємодією резонатора з електромагнітною хвилею розрізняють прохідні резонатори, у яких є два елементи зв'язку, і резонатори, що працюють на відбиття енергії з одним елементом зв'язку (рис. 4.1).



Рис. 4.1. Резонатори відбивного типу та прохідного типу

Основними параметрами резонаторів є резонансна частота f_0 , активний опір R чи активна провідність G, а також власна Q_0 , зовнішня Q_3 і навантажена $Q_{\rm H}$ добротність. Резонансна частота f_0 – це частота, на якій відбувається явище резонансу. Власне добротність О₀ визначають так:

$$Q_0 = \frac{E_{\rm H}}{E_p} \bigg|_{f=f_0}$$

де $E_{\rm H}$ – енергія, нагромаджена у резонаторі; $E_{\rm p}$ – енергія, розсіяна за період коливань; f_0 – резонансна частота.

Таке визначення добротності через енергію і частоту не залежить від розрахункової моделі резонатора. В першому наближенні можна показати, що для металевих резонаторів власну добротність можна обчислити так:

$$Q_0 = \frac{2}{\delta} \frac{V}{S},$$

де V – об'єм резонатора; S – площа поверхні резонатора; δ – глибина проникнення поля в метал (товщина скін-шару).

Таким чином, добротність для одного й того ж матеріалу, з якого виготовлено резонатор, залежить від форми резонатора і відповідно від співвідношення об'єму до площі поверхні.

Оскільки об'єм пропорційний кубу довжини хвилі λ^3 , а площа – квадрату довжини хвилі λ^2 , то $V/S \sim \lambda$ і, таким чином, зі зростанням частоти добротність резонатора зменшується пропорційно частоті.

Найбільшу власну добротність має резонатор сферичної форми, оскільки відношення об'єму сфери до її поверхні найбільше.

Власна добротність пропорційна товщині скін-шару. Тому резонатори мають високий клас оброблення поверхні, покритої золотом чи сріблом.

Добротність Q_0 сучасних резонаторів в дециметровому діапазоні досягає близько 10^4 , а в міліметровому – близько 10^2 .

Експериментально власну добротність можна визначити за резонансною кривою (рис. 4.2) як відношення

$$Q_0 = \frac{f_P}{\Delta f} = \frac{f_P}{f_2 - f_1},$$

де частоти f_1 і f_2 визначаються на рівні 3 дБ від мінімального значення коефіцієнта передачі L_0 .

Власна добротність не залежить від зв'язку резонатора з лінією НВЧ, а залежить тільки від власних втрат, що задаються в еквівалентних схемах як R або G.

Зовнішня добротність

$$Q_3 = \frac{E_{\rm H}}{E_{\rm pk}} \bigg|_{f=f_0} , \label{eq:Q3}$$

де $E_{\rm H}$ – енергія, нагромаджена у резонаторі; $E_{\rm pk}$ – енергія, розсіяна у зовнішньому колі.



Рис. 4.2. Амплітудно-частотна і фазочастотні характеристики об'ємного резонатора

Навантажена добротність

$$Q_{\rm H} = \frac{E_{\rm H}}{E_{\rm p} + E_{\rm pK}} \bigg|_{f = f_0}$$

З означення навантаженої добротності випливає, що всі добротності пов'язані між собою простим співвідношенням

$$\frac{1}{Q_{\rm H}} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_3}.$$

Крім цих параметрів, якими характеризується резонатор, можуть ставитися й інші вимоги до амплітудно-частотної і фазочастотної характеристик. Таким є параметр TKf – температурний коефіцієнт частоти: $TKf = \frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial T}$. Цей параметр – особливо важливий для високодобротних резонаторів, адже зі зміною температури металеві резонатори змінюють свої розміри, а відповідно зменшується і резонансна частота. У цих випадках слід вживати відповідних заходів для компенсації зміни частоти.

4.1.1. Резонансні елементи мікрохвильових трактів

За показниками маси і габаритів резонатори з діелектриком перевищують металеві порожні об'ємні резонатори. Оскільки довжина хвилі в діелектрику зменшується в $\sqrt{\epsilon}$ разів, об'єм об'ємного резонатора, заповненого діелектриком, зменшується в $\epsilon^{3/2}$ разів.

Так, наприклад, резонатор на прямокутному хвилеводі, розрахований на частоту 1 ГГц, має довжину 1,5 м, але в разі заповнення його діелектриком з діелектричною проникністю 100 його довжина на тій же резонансній частоті зменшиться до 15 см.

При цьому істотно зменшуються витрати на покриття поверхні резонатора золотом чи сріблом і на саме виготовлення резонаторів. Щоб зберегти високу добротність та інші характеристики, необхідно використовувати високодобротні діелектричні матеріали з низьким тангенсом кута втрат. Як правило, це діелектрики, що характеризуються tg $\delta \leq 10^{-3}$, такі як кварц, лейкосапфір, напівпровідники з власною провідністю – Si, GaAs та ін. В інтегральних схемах HBЧ широко використовують резонатори, виготовлені на *відрізках мікросмужсювих та щілинних ліній* довжинами $\lambda/4$, $\lambda/2$, λ .

Топологію і еквівалентні схеми можна подати як на рис. 4.3.

Два перші резонатори (рис. 4.3) – це відрізки смужкових ліній, які ввімкнено послідовно чи паралельно в основний тракт НВЧ.



Рис. 4.3. Топологія і еквівалентні схеми відрізків мікросмужкових та щілинних ліній

Третій резонансний контур утворюється паралельним увімкненням у лінію НВЧ резонансного Z_1 і замкненого Z_2 шлейфів довжиною, меншою від $\lambda/4$.

Останній резонатор є послідовно увімкненою в лінію *LC*-ланкою на зосереджених елементах — балковій індуктивності Z_1 і конденсаторі, утвореному розширенням смужкової лінії Z_2 .

Інтегральні резонатори можуть також бути виготовлені як кільцеві резонатори з ємнісним зв'язком з лінією передавання на вході та виході, який утворюється шляхом розриву тракту НВЧ (рис. 4.4). У таких резонаторах майже не буває крайових ефектів. Частота резонансу пов'язана з геометричними розмірами резонатора і ефективною діелектричною проникністю $\varepsilon_{e\phi}$:

$$l_{\text{kin}} = n\lambda; \quad l_{\text{kb}} = 2(a+b) = n\lambda;$$

$$\lambda_{\text{pes}} = \pi d_{\text{cp}} \sqrt{\varepsilon_{\text{e}\phi}}; \quad \lambda_{\text{pes}} = l \frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{e}\phi}}}{n}, \quad a >> W, \quad b >> W$$



Рис. 4.4. Резонатори у вигляді кільця і квадрата

Чим ширше кільце, тим вищі типи мод можуть виникати.

Замість кільця резонатором може бути смужковий диск (рис. 4.5), у якому збуджується тип коливань

$$E_{mn0}$$
 3 $\lambda_{pes} = 2\pi r_{e\phi} \frac{\sqrt{\varepsilon_{e\phi}}}{d_{mn}}$,

де r = f(d, h) – ефективний радіус диска, який залежить від товщини диска l і товщини основи h; d_{mn} – корені функції Бесселя n-го порядку.

Подібним чином можна розглядати інтегральні резонатори на копланарних і щільових лінях НВЧ. Потрібно тільки враховувати, що щільова лінія є начеб-



Рис. 4.5. Дисковий резонатор на мікросмужковій лінії



Рис. 4.6. Чвертьхвильовий резонансний шлейф у щільовій лінії

то «негативним зображенням» смужкової лінії. Тому, наприклад, підключення шлейфу до щільової лінії на відміну від смужкової лінії буде мовою еквівалентних схем означати послідовне ввімкнення ємності, індуктивності чи резонансних контурів – залежно від довжини шлейфу (рис. 4.6).

Інтегральні резонатори з діалектричною основою широко використовують для створення різних пристроїв НВЧ, наприклад фільтрів.

Можливості сучасної технології дозволяють урізноманітнити підходи до конструювання пристроїв. Так, наприклад, фільтр на півхвильових смужкових лініях можна створити різними способами (рис. 4.7). Амплітудно-частотні характеристики таких фільтрів насамперед залежать від параметрів діелектричної основи і конструктивних розмірів. У фільтрі, показаному на рис. 4.7, *а*, величина зазору визначає смугу пропускання фільтра. Чим менший зазор, тим сильніше зв'язані резонатори і тим ширша смуга пропускання. Збільшення кількості резонаторів також розширює смугу пропускання



Рис. 4.7. Смуговий фільтр на мікросмужкових лінях: *a* – на півхвильових послідовно ввімкнених відрізках; *б* – на півхвильових відрізках зв'язаних через бокові поверхні; *в* – на чвертьхвильових короткозамкнених відрізках

Конструкція, показана на рис. 4.7, δ , є більш компактною порівняно з послідовно ввімкненими резонаторами. Ще більш компактну конструкцію зображено на рис. 4.7, δ . Подібні фільтри мають малі геометричні розміри, велику ширину пропускання (до 60 %) і відносно малі втрати на випромінювання. Недоліком такої конструкції є необхідність забезпечувати режим короткого замикання. Загальний недолік розглянутих резонаторів – це їх невисока добротність $Q_0 \sim 10^2$, що зумовлено невисокою добротністю самих інтегральних ліній передачі НВЧ. Тому такі резонатори непридатні для створення вузькосмугових високодобротних фільтрів. Такі фільтри створюють на ДР.

Метал-діелектричні планарні мікроантени відрізняються малими розмірами, що необхідно для мініатюрних мікрохвильових пристроїв. Ці мікросмужкові антени працюють у резонансному режимі і тому вони вузькосмугові (їхня смуга – 1...3%).

Різні структури організації живлення таких антен показано на рис. 4.8. Коаксіальний кабель може бути підключений до верхнього (активного) металевого електрода, як на рис. 4.8, a, або ж до нижнього електрода (рис. 4.8, δ).

Можливе підключення кабеля до обох електродів, як показано на рис. 4.8, в.



випромінювачі з коаксіальним збудженням

4.2. Об'ємні діелектричні резонатори

У разі опромінення електромагнітними хвилями діелектрика з проникністю $\varepsilon \ge 10$ в ньому може виникати явище *внутрішнього відбивання*, у результаті чого він може нагромаджувати енергію. Тоді діелектричний зразок веде себе як резонатор. При цьому повного відбиття не відбувається, оскільки крутизна поверхні поділу повітря–діелектрик в напрямку поширення поверхневої хвилі приводить до появи випромінених хвиль, інтенсивність яких зменшується зі збільшенням діелектричної проникності діелектрика.

Таким чином, на відміну від об'ємних резонаторів, ДР мають як внутрішнє, так і зовнішнє поле випромінювання, яке значно менше від внутрішнього.

Оскільки довжина хвилі в діелектрику зменшується в $\sqrt{\epsilon}$ разів, а об'єм резонатора відповідно в $\epsilon^{3/2}$ разів, то розміри ДР набагато менші порівняно з металевими об'ємними резонаторами (у $10^2...10^3$ разів). Тому пристрої НВЧ, побудовані на ДР можуть бути мініатюризовані.

Ще одна особливість ДР – вони не мають металевих поверхонь, тому немає втрат енергії на скін-ефект. Таким чином, добротність ДР залежить здебільшого від добротності діелектрика.

Для ДР використовують високодобротні діелектрики з tg $\delta \le 10^{-3}$. Відповідно власна добротність ДР визначається як $Q_0 = 1/\text{ tg}\delta$. Для сучасних мікроелектронних пристроїв НВЧ розрізняють цілий ряд діелектричних матеріалів, серед яких найпоширенішими є діелектрики типу ТБНС ($\varepsilon = 100$) і АЛТК ($\varepsilon = 39$). Важливою вимогою до таких діелектриків є висока термостабільність як ε , так і tg δ : температурний коефіцієнт діелектричної проникності $\frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ має бути не більшим за 10^{-5} град⁻¹.

Діелектричний резонатор може мати довільну форму (рис. 4.9). Особливістю ДР є наявність навколо нього зовнішнього поля, що полегшує його увімкнення в тракт НВЧ. Однак, на відміну від об'ємних металевих резонаторів, наявність зовнішнього поля ускладнює аналіз власних коливань ДР і розрахунок його частот.



Рис. 4.9. Зовнішній вигляд ДР

Для розрахунку резонансної частоти використовують наближені електродинамічні моделі, за допомогою яких отримують результат з похибкою 10...15 %. Труднощі аналізу також виникають через потребу враховувати вплив зовнішніх тіл, які оточують ДР, на його характеристики в реальних приладах.

Основними параметрами ДР є резонансна частота f_0 , власна добротність Q_0 , температурний коефіцієнт частоти *TKf* і добротності *TKQ*₀, температурні коефіцієнти діелектричної проникності *TK*є і тангенсу кута діелектричних втрат *TK*tgδ, температурний коефіцієнт лінійного розширення α та об'єм ДР.

Для різних діапазонів НВЧ використовують ДР з різними значеннями діелектричної проникності. Так, у метровому діапазоні довжин хвиль використовують ДР з є $\approx 100...200$, у сантиметровому є ≈ 40 , у міліметровому – з є $\approx 10...20$. Це зумовлено, насамперед, конструктивними вимогами до приладів різного діапазону НВЧ. Діелектричні резонатори виготовляють за керамічною технологією, вони значно дешевші порівняно з кристалічними ДР.

Найчастіше використовуються циліндричні та призматичні резонатори. В діелектричних резонаторах, як і в об'ємних резонаторах, збуджуються різні типи коливань: ТН, ТЕ і гібридні. Циліндричний резонатор (рис. 4.10) має висоту L і діаметр поперечного перерізу D. Співвідношення цих розмірів n = L/D визначає електродинамічні характеристики ДР. Залежно від значення n циліндричні резонатори (ЦДР) з $n \ge 0,2$ і дискові діелектричні резонатори з $n \le 0,2$ (ДДР).



Рис. 4.10. Циліндричний діелектричний резонатор та розподіл полів *E* і *H* для *H*₀₁₈ коливань

Зазвичай використовують резонатори з нижчим типом коливань. Наприклад, у ЦДР нижчим типом коливань є коливання $H_{01\delta}$, де перший індекс означає кількість півхвиль по азимуту, другий – по радіусу, δ означає, яка частина півхвиль з магнітної складової поля вкладається по висоті резонатора *L*. Розподіл полів *E* і *H* також показано на рис. 4.10.

Поряд з основним типом коливань у ЦДР можливі коливання вищого порядку – як *H*, так і *E* типів.

Близькість резонансних коливань за частотою до основного коливання може впливати на параметри ДР під час розроблення конкретних пристроїв. Тому вводиться показник якості, який характеризує діапазон одномодового режиму:

$$k_{\delta f} = \frac{f_{\text{p.p}}}{\left|f_{\text{p.p}} - f_{\text{H.p}}\right|},$$

де $f_{\rm p.p}$ – резонансна частота робочого коливання; $f_{\rm H.p}$ – резонансна частота найближчого коливання.

Максимальна різниця частоти для ЦДР між нижчим та найближчим коливанням досягається, якщо n = 0,4 і становить 35 %. Для більшого розрідження спектра коливань ЦДР були створені *кільцеві* ДР. Отвір у циліндричному резонаторі змінює спектр коливання, розріджуючи його в нижній частині. Водночас отвір кільця дозволяє кріпити кільцевий ДР за допомогою діелектричних елементів. Діелектричні резонатори використовують у двох режимах – відкритому та закритому.

У відкритому режимі резонатор працює у вільному просторі та випромінює електромагнітну енергію у вільний простір. Це випромінювання характеризується радіаційною добротністю. Вона зазвичай становить сотні одиниць, що порівняно мало порівняно з власною добротністю резонатора, яка складає кілька тисяч. Відкритий режим використовують для побудови мініатюрних діелектричних антен. У випадку *закритого* режиму ДР розміщують у хвилеводі, в екранованій планарній лінії. Металеві поверхні знижують власну добротність резонатора і призводять до зміщення резонансної частоти. Зміщення резонансної частоти зумовлює наближення металевих поверхонь і проявляється по-різному для електричних та магнітних типів коливань. Для електричних коливань частота збільшується, а для магнітних – зменшується. Зниження власної добротності спричиняється втратами енергії на металевих поверхнях. У деяких пристроях НВЧ використовують резонатори складних форм. В одному об'ємі містяться два типи взаємно непов'язаних «квазі» коливань (наприклад, $H_{01\delta}$ та $H_{11\delta}$), які мають однакові резонансні частоти, добротність і структуру полів. Такі властивості мають резонатори хрестоподібного типу (рис. 4.11).



Рис. 4.11. Діелектричні резонатори хрестоподібного типу

Змінюючи розміри окремих частин резонаторів, з яких складається хрестоподібний резонатор, можна регулювати частоти коливань різного типу незалежно один від одного.

Діелектричні антени з використанням ДР. На рис. 4.12 на кінці металевого хвилеводу показано хвильовий антенний канал, побудований на ДР. Циліндричні ДР у цьому каналі розміщені як продовження хвилеводу. Механічно вони закріплені в діелектрику з низькою проникністю (наприклад, у пінопласті з $\varepsilon = 1,05$ або пінокераміці з $\varepsilon = 1,2$).



Рис. 4.12. Директорна антена на циліндричних ДР: *1*, *2*, *3*,, *n* – номери резонаторів

Певна кількість резонаторів забезпечує, по-перше, електродинамічне узгодження опору хвилеводу, що випромінює мікрохвилі, з опором вільного простору, а по-друге – вузьку напрямленість променя. У таких антенних пристроях використовують випромінювання зовнішнього поля ДР. При цьому в резонаторах збуджують у разі потреби основні як H, так і E типи коливань.

Резонатори розміщують у відкритому просторі так, щоб сам ДР був антеною. Характеристики антени залежать від орієнтації резонаторів, їх форми і кількості.

Максимальним значення коефіцієнта підсилення буде у тому випадку, коли відстані d_n ДР до активного резонатора вибирають за умовою $d_n = (2n-1)\lambda/4$.

4.2.1. Керування резонансною частотою діелектричного резонатора

Одним з важливих напрямів використання ДР є можливість керованої зміни їх резонансної частоти. Це суттєво розширює функціональні можливості ДР.

Діелектричні резонатори для пристроїв НВЧ виготовляють з високостабільних матеріалів для забезпечення сталості характеристик пристрою. Нечутливість таких матеріалів до зовнішніх впливів унеможливлює електростатичне чи магнітне керування властивостями матеріалу для зміни резонансної частоти ДР. Тому замість впливу на властивості матеріалу, з якого виготовлено ДР, використовується вплив на характеристики резонансної системи, частиною якої є ДР. Зміна резонансної частоти реалізується різними способами: механічним, електромеханічним, електронним та іншими.

Одним з підходів до керування резонансною частотою ДР є виготовлення окремих його частин з матеріалів, що змінюють свої властивості (діелектричну проникність є, магнітну проникність μ , провідність σ) під впливом електричного поля, магнітного поля чи освітлення. Такі системи були запатентовані й отримали певне комерційне поширення.

Однак такий спосіб керування забезпечує відносно невеликий діапазон перестроювання $\Delta f/f_0$. Крім того, матеріали, що змінюють свої властивості під впливом зовнішніх полів, як правило, вносять суттєві втрати, що призводить до зниження добротності резонансної системи.

За механічного способу керування частотою діелектричні чи металеві пластини встановлюються на одній осі з ДР і мають можливість зміщуватись, змінюючи відстань від ДР до пластини (рис. 4.13).



б – за допомогою металевої пластини

Рухомі елементи зміни частоти збурюють зовнішнє поле ДР. Причому наближення металевої поверхні до резонатора зменшує ефективний об'єм резонансної системи, що призводить до збільшення резонансної частоти.

Діапазон механічної перебудови становить 0...30 %, але в разі сильного наближення металевої поверхні до ДР суттєво зменшується його добротність. Крім того, можуть збуджуватися паразитні коливання вищих типів поблизу основної резонансної частоти. Тому на практиці за цим методом діапазон зміни частоти становить усього від одного до декількох відсотків.

У разі використання рухомих діелектричних пластин ефективний резонансний об'єм системи збільшується, що призводить до зниження резонансної частоти. Діапазон зміни частоти при цьому залежить від діелектричної проникності пластин. За низького значення діелектричної проникності пластини діапазон перебудови становить 0,1...2 % (тобто це підстроювання резонансної частоти ДР).

Зазвичай використовують рухомий діелектричний штир з різьбою, який вгвинчується в екран хвилеводу чи смужкової лінії. Якщо діелектричну пластину виготовлено з того ж матеріалу, що й резонатор, зміна частоти може досягати 20 %, що пов'язано з перерозподілом поля між ДР та діелектричною пластиною.

Використання діелектричних пластин не зменшує добротності ДР, оскільки матеріали для рухомих пластин (штирів) мають низький тангенс кута діелектричних втрат (tg6 < 0,001). Основним недоліком механічного способу перебудови резонансної частоти ДР є низька швидкодія. Висока швидкодія керування частотою ДР досягається використанням електронних засобів. Наприклад, у ДР з радіальним перерізом можна включити варакторний діод – у ділянці максимального значення електричної складової електромагнітного поля (рис. 4.14).

Змінюючись, ємність варактора змінює і резонансну частоту ДР. Ефективність перестроювання частоти залежить від вибору номіналу ємності варактора. У діапазоні дециметрових хвиль ємність варактора має становити одиниці пікофарад, у сантиметровому – частки пікофарад, у міліметровому – частки нанофарад.

Перспективними для електронного перестроювання є матеріали, що змінюють діелектричну проникність під впливом електричного поля. *1*



Рис. 4.14. Діелектричні резонатори з включенням в них варакторних діодів: *I* – ДР; *2* – радіальний проріз; *3* – варакторинй діод з електродами для електричного керування

Одну з можливих конструкцій такого резонатора показано на рис. 4.15. На торцеву поверхню резонатора наноситься плівка параелектрика (Ba, Sr)TiO₃. На поверхню плівки наносяться також електроди для подачі керувальної напруги, яка змінює діелектричну проникність плівки між електродами. Унаслідок зміни діелектричної проникності плівки змінюється резонансна частота ДР.



Рис. 4.15. Діелектричний резонатор з нанесеною параелектричною плівкою (1) і металевими електродами (2)

Сама параелектрична плівка з металевими електродами є щілинною лінію, і якщо її довжина кратна $\lambda_{nn}/2$, то в цій лінії можливий резонанс. Якщо резонансні частоти ДР і щілинної лінії збігаються, амплітудно-частотна характеристика такого ДР має вигляд двогорбої кривої, параметри якої можна змінювати за допомогою керувальної напруги.

Резонансну частоту можна змінювати із застосуванням магнітних матеріалів, магнітна проникність яких залежить від зовнішнього керувального поля. Спосіб магнітної перебудови рідко використовують через великі габарити керувальної системи.

Головним недоліком електронної перебудови частоти є значне зменшення добротності резонансної системи внаслідок низької добротності керувальних елементів (варакторів, феритів та параелектричних плівок).

Так, для параелектриків типу (Ba, Sr)ТіO₃ значення tgб більше за 10^{-2} і відповідно добротність ДР зменшується: $Q = 1 / \text{tg}\delta = 10^2$.

Високої добротності ДР у разі зміни резонансної частоти можна домагатися за допомогою *електромеханічного способу керування*, коли елементами керування є актюатори на ефекті електрострикції чи п'єзоефекту.

Діелектричний резонатор при цьому розділяють на дві частини в напрямку, перпендикулярному до силових ліній електричного поля (рис. 4.16).



Рис. 4.16. Складений ДР з поперечним перерізом: *а* – діелектричний резонатор з поперечним розрізом; *б* – залежність частоти ДР від величини повітряного зазору *d*

Величина зазору між частинами ДР ефективно впливає на резонансну частоту ДР. Діапазон зміни частоти за такої конструкції керованого ДР сягає 30 % (і навіть 50 % для резонаторів кільцевого типу). Одну з реалізацій конструкції такого резонатора показано на рис. 4.17. Резонатор розміщується у хвилеводі. Нижня половина ДР нерухома і закріплена на діелектричній основі з низьким значенням є. Верхня частина ДР рухома і закріплена за допомогою діелектричного стрижня до біморфного п'єзоелектричного актюатора, розміщеного за межами хвилевідного тракту і не вносить додаткових утрат в систему. Під дією зовнішнього електричного поля біморфна конструкція деформується залежно від полярності прикладеної до біморфа напруги, що зумовлює зміну величини повітряного зазору Δ , а, отже, і резонансної частоти пристрою.



Рис. 4.17. Діелектричний резонатор з п'єзокерамічним перестроюванням резонансної частоти і залежність резонансної частоти *f* від щілини *d*: *I* – хвилевід; 2 – зафіксована частина ДР; 3 – рухома частина ДР; 4 – щілина у ДР; 5 – діелектричний стрижень, *6* – п'єзоелектричний біморф; 7 – елементи кріплення біморфа; 8 – діелектрична підставка

Якщо зазор поміщений *поперек* ліній електромагнітного поля (рис. 4.18), то дуже важливо, що зміна частоти майже не впливає на високу добротність ДР.

У деяких випадках для фільтрів на основі керованого ДР значну перевагу мають розрізні *кубічні* та *сферичні* ДР (рис. 4.19). Їх також можна використовувати у фільтрах з перебудовою частотної смуги.



Рис. 4.18. Порівняння електромеханічного керування резонансною частотою циліндричного діелектричного резонатора (експеримент проведено в діапазоні частот близько 10 ГГц)



Рис. 4.19. Метод зміни резонансної частоти для кубічного (*a*) та сферичного (б) ДР

Ефективність керування складним чином залежить від співвідношення розмірів частин ДР (однакові чи неоднакові), а також від діелектричної проникності матеріалу, з якого його виготовлено (рис. 4.20). Головною перевагою електромеханічного способу керування резонансною частотою є збереження високої добротності резонатора. Особливо ефективним цей спосіб виявляється в міліметровому діапазоні частот, де значно менші габарити пристрою.



Рис. 4.20. Залежність резонансної частоти складених діелектричних резонаторів (СДР): *1* – симетричний СДР з ε = 35; *2* – асиметричний СДР з ε = 35; *3* – симетричний СДР з ε = 85

4.3. Діелектричні фільтри НВЧ

На базі ДР створено нове покоління малогабаритних пристроїв радіоелектронної апаратури різного призначення. Використання ДР дозволило в десятки разів зменшити масогабаритні параметри систем. Крім того, застосування ДР дозволило зменшити вартість апаратури з одночасним підвищенням її надійності, стійкості до дестабілізувальних факторів і розширити функціональні можливості пристроїв.

Діелектричні резонатори широко застосовують для створення смугопропускних та смугозатримувальних фільтрів, генераторів НВЧ, в антенних пристроях, вимірювальних пристроях, пристроях оброблення НВЧ сигналу. Застосування ДР у техніці НВЧ постійно розширюється.

Найширшого застосування ДР набули для конструювання фільтрів НВЧ. Загальний принцип побудови фільтрів НВЧ на ДР полягає у створенні за їх допомогою електромагнітного зв'язку між вхідною та вихідною лініями передавання. Для збудження ДР, що стоять на вході чи на виході схеми, використовують різні конструкції (рис. 4.21). Для ефективного збудження ДР потрібна спорідненість магнітного поля ДР з полем зовнішньої лінії передавання. Елементи введення або виведення виконуються у вигляді лінії передавання або провідних елементів замкнених на корпус або ізольованих від нього. Відносно ДР ці елементи розміщені так, що напрямок силових ліній магнітного поля збігається з напрямком силових ліній магнітного поля у ДР.



Рис. 4.21. Способи збудження ДР: *a* – у хвилеводі; *б*, *в* – за допомогою штирів; *г*, *д* – за допомогою петель

У разі збудження резонатора в смужковій лінії передавання потрібно розміщувати ДР на діелектричній основі поблизу центрального провідника (рис. 4.22).



Рис. 4.22. Збудження ДР у мікросмужковій лінії і його частотна характеристика

Силові лінії магнітного поля провідника і ДР збігаються. Резонатор поглинає електромагнітну енергію від смужкової лінії і перевипромінює її назад у лінію з протилежною фазою. Тому ДР за такого розміщення виконує роль смугозатримувального фільтра. Такий затримувальний фільтр можна отримати і в хвилеводі, якщо ДР розміщувати в ньому площиною *паралельно вузькій стінці* хвилеводу, при цьому магнітне поле хвилеводу буде збігатися з напрямком магнітного поля ДР.

Для отримання елемента пропускного фільтра ДР розміщують між двома смужковими лініями, як показано на рис. 4.23. Відстань від кільця лінії до ДР становить $\lambda/4$, при цьому максимум магнітного поля буде розміщений у площині, яка проходить через центр ДР.



Рис. 4.23. Збудження ДР у режимі пропускного фільтра і частотна характеристика фільтра

У цьому режимі ДР поглинає енергію від вхідної лінії і перевипромінює її у вихідну лінію. У хвилеводі для отримання такого режиму ДР розміщують у надграничному хвилеводі чи діафрагмі (рис. 4.24).



Рис. 4.24. Збудження діелектричних резонаторів у смугопропускному режимі (робочий хвилевод, надграничний хвилевід з ДР)

Смугозатримувальний (режекторний фільтр) можна створити, розмістивши кілька резонаторів уздовж смужкової лінії передач (рис. 4.25).



Рис. 4.25. Збудження ДР у режимі режекторного фільтра

За такого розміщення ДР зв'язані з лінією та між собою зовнішніми полями резонаторів, створюючи систему зв'язаних ДР. Кількість резонаторів та їх розміщення визначають вимогами отримання необхідної амплітудно-частотної характеристики фільтра. Існують різні конструкції смугопропускних фільтрів на ДР (смужкові, коаксіальні та хвилевідні). Система ДР екранується для зменшення втрат на випромінювання і відповідно для збільшення добротності.

Параметри екрана впливають на амплітудно-частотну характеристику фільтра. Тому розміри екрана вибирають такими, щоб надто не зменшувати добротність ДР і при цьому не збільшувати затухання поза робочою смугою частот.

Смугопропускні фільтри являють собою ряд ДР, зв'язаних між собою електромагнітними полями, причому крайні ДР зв'язані з вхідною та вихідною лініями. Такі конструкції широко використовують у хвилеводах. Для цього ДР розміщують на відрізку надграничного хвилеводу (рис. 4.26).



Рис. 4.26. Смугопропускний фільтр на ДР (1) у надграничному хвилеводі (2); 3 – робочий хвилевід

Перший резонатор збуджується безпосередньо полем робочого хвилеводу. Одночасно він своїм полем збуджує поле наступного ДР, створюючи єдину коливальну резонансну систему. У свою чергу останній резонатор випромінює свою енергію у вихідний хвилевід.

Другим варіантом конструкції є фільтр зі співвісним розміщенням ДР у круглому надграничному екрані (рис. 4.27).



Рис. 4.27. Смугопропускний фільтр на ДР у надграничному хвилеводі: 1–4 – ДР; 2 – робочий хвилевід; 3 – надграничний хвилевід

Діелектричні резонатори розміщують на відстані $\lambda/4$ один від одного. Крайні резонатори збуджуються за допомогою петель зв'язку. Для настроювання та отримання необхідної АЧХ використовують підстроювальні гвинти у вигляді діелектричних чи металевих штирів. Є багато конструкцій як загороджувальних, так і пропускних фільтрів.

Конструкцію обирають відповідно до конкретних вимог до АЧХ. У сучасних смугопропускних фільтрах за смуги 1...8 % загасання в робочій смузі становить $L_{\pi} = 0,5...1$ дБ і $L_3 > 40$ дБ поза смугою пропускання. Широко застосовують ДР у інших пристроях НВЧ, наприклад, у НВЧ генераторах, роздільних пристроях та фазообертачах.

Широкого використання набули ДР під час розроблення твердотільних НВЧ генераторів, у частотно-роздільних пристроях – *диплексорах, мультиплексорах*, для створення діелектричних антен та вимірювання параметрів діелектричних матеріалів.

У твердотільних генераторах НВЧ стабілізація частоти задається на основі смугового чи режекторного фільтра на ДР (рис. 4.28).



Рис. 4.28. Варіанти мікросмужкових конструкцій НВЧ генераторів на діоді Ганна з використанням ДР: ДГ – діод Ганна; Н – узгоджене навантаження

У цих конструкціях ДР зв'язується з діодом Ганна через відрізок мікросмужкової лінії. Стабільність таких генераторів визначається добротністю резонатора. Тому використовуються ДР з підвищеним значенням власної добротності.

Диплексор забезпечує розділення сигналів різної частоти, які поширюються в протилежних напрямках (рис. 4.29).

Він складається з двох смугопропускних фільтрів на ДР, настроєних на частоти передатчика: f_1 і f_2 . Сигнал з частотами f_1 і f_2 надходить на вхід 1 і за допомогою лінії збуджує резонатори 3, 4, які мають різні резонансні частоти f_1 і f_2 і тому не впливають на роботу один одного. Резонатори 3, 4, у свою чергу, своїм полем збуджують резонатори фільтрів 5, 6, які розділені металевим екраном. З крайніх ДР 7, 8 через відрізки лінії розділений за частотою сигнал надходить на виходи 9, 10.



Рис. 4.29. Диплексор на ДР

У мультиплексорі відбувається процес розподілу вхідного сигналу на n частотних каналів. Для цього n смугових фільтрів вмикають через n + 2 плечовий циркулятор, у якому перший канал є вхідним, а останній канал навантажений на узгоджене навантаження (рис. 4.30).



Рис. 4.30. Мультиплексор на ДР

Високоякісні малогабаритні фільтри на ДР широко використовують у системах телекомунікацій, зокрема на базових станціях мобільного телефонного зв'язку. Варіант удалої конструкції такого фільтра показано на рис. 4.31.

Оскільки параметри ДР з високою точністю визначаються параметрами матеріалу, з якого вони виготовлені, і їх геометричними розмірами, то можна визначати параметри діелектричного матеріалу є і tgδ за параметрами резонатора. Для цього потрібно виміряти резонансну частоту і добротність за заданими геометричними розмірами ДР. Розрізняють дві різновидності цього методу — метод однорідного ДР і метод складеного ДР.



у коаксіальному хвилеводі

Згідно з першим методом ДР повністю виготовляють з матеріалу, який досліджується. За другим методом складеного ДР резонатор є комбінованою структурою у вигляді опорного ДР з відомими параметрами є і tgδ та діелектричної неоднорідності, яку потрібно дослідити. Ця неоднорідність зміщує резонансну частоту опорного резонатора на Δf і веде до зміни добротності на ΔQ . За цими експериментальними вимірюваннями можна розрахувати є і tgδ досліджуваного діелектрика. Такий метод широко використовують для дослідження плівок.

4.4. Діелектричні керовані фільтри з електромеханічним керуванням

Однією з тенденцій розвитку сучасних телекомунікаційних систем є використання пасивних компонентів з широкими можливостями перестроювання, таких як керовані резонатори, фазообертачі і т. ін. Ці компоненти є ключовими елементами старт-антен, фазованих антенних ґраток, фільтрів і т. ін. Перестроювати такі компоненти можна різними способами:

 µ(Н): керування магнітною проникністю феритів у магнітному полі;

 - ε(Ε): керування діелектричною проникністю сегнетоелектричних матеріалів у електричному полі;

 - σ(Е): керування провідністю напівпровідників у електричному полі;

– σ(Φ): керування провідністю напівпровідників за допомогою освітлення;

– Δ: керування механічною реконфігурацією резонансної чи передавальної частини НВЧ тракту.

Робочий діапазон частот компонентів з магнітним і електричним керуваннями, такими як $\mu(H)$, $\sigma(E)$, а також $\varepsilon(E)$, обмежений частотою близько 30...40 ГГц через значне збільшення втрат на вищих частотах. Оптичне керування, що ґрунтується на зміні провідності під впливом освітлення $\sigma(\Phi)$, також вносить суттєві втрати в міліметровому діапазоні довжин хвиль. Тому традиційні перестроювані компоненти, які ґрунтуються на керуванні властивостями матеріалів, такими як $\mu(H)$, $\sigma(E)$ чи $\varepsilon(E)$, мають фундаментальні обмеження у міліметровому діапазоні довжин хвиль. Основною причиною цього є взаємодія НВЧ хвилі з керованим матеріалом, який, як правило, характеризується суттєвими втратами, а тому поглинає частину електромагнітної енергії. Навпаки, у разі механічного регулювання керувальна система перебуває за межами НВЧ тракту, а тому не привносить утрат. Одним, але суттєвим недоліком механічного керування є низька швидкість перестроювання.

4.4.1. Мікроелектромеханічне перестроювання

Останні досягнення в технології виготовлення п'єзоелектричних активаторів та мікроелектромеханічних систем дають змогу суміщувати переваги електричного та механічного способів керування. Швидкі переміщення можливі лише на відносно невеликі відстані, тому ключовим є питання про забезпечення високої чутливості характеристик системи до малих переміщень її частин. Таке перестроювання може бути досягнуто, якщо переміщення частин пристрою вносить сильне збурення у розподіл електромагнітного поля. Для цього неоднорідність (повітряний зазор) створюють таким чином, щоб перетинати силові лінії електричного поля, тобто між діелектричним частинами або між діелектриком і металевою поверхнею. Зміна величини повітряного зазору приводить до значної зміни розподілу електромагнітного поля і тому змінює такі макроскопічні характеристики приладу, як резонансна частота, фазовий зсув.

лектричним частинами або між діелектриком і металевою поверхнею. Зміна величини повітряного зазору приводить до значної зміни розподілу електромагнітного поля і тому змінює такі макроскопічні характеристики приладу, як резонансна частота, фазовий зсув. Запропонований спосіб керування НВЧ структурами зручно описувати термінами ефективної діелектричної проникності (є_{еф}). Ефективну діелектричну проникність неоднорідного середовища можна вводити як проникність однорідного середовища, якому властиві чисельно такі ж макроскопічні характеристики. За допомогою ефективної діелектричної проникності зручно описувати прилади, що працюють на ТЕМ моді, оскільки в цьому випадку стала поширення пропорційна $\sqrt{\epsilon_{e\phi}}$. Цю ідею також можна використати для опису інших пристроїв. Наприклад, ефективна проникність хвилеводу із частковим заповненням можна вводити як проникність речовини, що повністю заповнює хвилевід і характеризується такою ж сталою поширення хвилі.

4.4.2. Керований фільтр на смужковій лінії

Конструкцію та характеристики смугового фільтра, який також можна використовувати як фазообертач, показано на рис. 4.32.



Експериментальні результати були отримані за допомогою панорамного вимірювача. Фільтр нанесено металізацією на прямокутній полікоровій основі, на якій розміщено два резонатори зі стрибком хвильового опору. Довжина резонаторів становить 22 мм, співвідношення між шириною частин з високим та низьким імпедансами — близько 10, товщина основи — 0,65 мм, а її діелектрична проникність $\varepsilon = 9,2$.

Для перестроювання фільтра основа імітує «керований діелектрик». Частина заземлювального електрода «відривається» від основи у місці зв'язку фільтра за допомогою п'єзоелектричного актюатора з електродами, який частково замінює заземлювальний електрод (рис. 4.33).



Рис. 4.33. Принцип перестроювання фільтра: рухомий заземлювальний електрод (вид збоку)

Верхній електрод актюатора одночасно є і рухомим заземлювальним електродом основи. Величина повітряного зазору Δ змінюється під дією деформувального моменту, що створюється актюатором. Таку «керовану основу» також можна описати термінами зміни ефективної діелектричної проникності. Діапазон зміни ε_{eq} залежить від проникності основи і співвідношення Δ/h , де h – товщина основи. Ефективна проникність структури «полікор-повітря» змінюється від $\varepsilon_{eq} \approx 7$ до $\varepsilon_{eq} \approx 3$ у разі зміни зазору від $\Delta \sim 10$ мкм до $\Delta \sim 100$ мкм прикладенням напруги близько 300 В. Виміряні характеристики фільтра показано на рис. 4.34.



Рис. 4.34. Характеристики фільтра для двох положень заземлювального електрода: центральна частота зсувається приблизно на 10 %, тоді як втрати не перевищують 1 дБ

Керований смуговий фільтр можна також використовувати як фазообертач. Під час дослідження встановлено відносно невелику смугу пропускання такого фільтра.

4.4.3. Фільтр зі стрибком імпедансу, керований з торця

Ефективне керування резонансною частотою фільтра реалізується зміною зв'язку між резонаторами зі стрибком імпедансу з торця, як показано на рис. 4.35.



Рис. 4.35. Схема керованого фільтра

Діелектрична пластина з високою діелектричною проникністю переміщується поблизу торцевої частини фільтра. Експеримент було проведено з використанням діелектрика з $\varepsilon = 80$ та низькими втратами. Керований з торця фільтр, складений разом з актюатором, показано на рис. 4.36.



Рис. 4.36. Керований з торця фільтр, складений разом з актюатором
У смузі пропускання фільтра фаза змінюється більше, ніж на 100° (рис. 4.37).



Рис. 4.37. Фазові характеристики смугового фільтра, показаного на рис. 4.35, 4.36 (залежність від напруги знято для двох різних зразків)

4.5. Діелектричні фазообертачі

Використанню діелектричних матеріалів приділялась значна увага від самого початку розвитку техніки НВЧ. Через значні втрати на випромінювання діелектричні хвилеводи використовуються переважно в міліметровому діапазоні довжин хвиль, де електромагнітне поле зосереджено переважно всередині діелектрика, а металеві хвилеводи мають значні втрати. Але, крім хвилеводів, діелектричні матеріли широко використовуються для виготовлення таких елементів кіл НВЧ, як керовані та некеровані конденсатори, резонатори і, зокрема, як елементи фазообертачів.

Використання діелектричних матеріалів у колах НВЧ перш за все зумовлено низькими втратами електромагнітної енергії та високою температурною стабільністю.

4.5.1. Параелектричний фазообертач

Окремий інтерес становить використання сегнетоелектричних матеріалів. Аномально високі значення діелектричної проникності дозволяють суттєво зменшити характерні розміри пристроїв, а нелінійні властивості відкривають можливість для електронного керування параметрами. Саме можливість швидкого неструмового керування діелектричною проникністю сегнетоелектричних матеріалів має велику практичну цінність.

<text><text><text><page-footer>

ними пластинами.

Прикладаючи напругу до електродів сегнетоелектричного елемента, можна керувати діелектричною проникністю плівки і в такий спосіб регулювати електричну довжину лінії, досягаючи бажаної зміни фазового зсуву поширюваної хвилі. На частоті до 60 ГГц конструкція має затухання близько 8 дБ, показник якості – близько 32°дБ і питомий максимальний фазовий зсув – близько 60° на сантиметр довжини активної ділянки.



Рис. 4.38. Конструкція фазообертача на основі розподіленої хвилевідно-щілинної лінії: 1 – частини хвилеводу; 2 – діелектричний тримач (слюда); 3 – мідний електрод; 4 – сегнетоелектрична плівка; 5 – діелектрична основа сегнетоелектричного елемента (полікор); 6 – ізолювальна пластина (слюда)

Використання тонких плівок становить найбільший інтерес для інтегральних схем НВЧ, у яких на одному кристалі розміщуються генератор, підсилювачі, фазообертачі та схема керування, а подекуди й антенні елементи. Фазообертачі для інтегральних схем НВЧ виконують у вигляді відрізків ліній передавання з нестандартною конфігурацією електродів.

В одному з варіантів синтетичної лінії затримання центральний провідник копланарної лінії, нанесеної на плівку BST на основі з високоомного кремнію, має відгалуження у вигляді штирів (рис. 4.39). Ці відгалуження утворюють планарні конденсатори, ізолятором в яких є сегнетоелектрична плівка. Із поданням керувальної напруги ємність конденсаторів зменшується і таким чином досягається керування уповільненням в лінії. Суттєвим недоліком синтетичних ліній такого типу є обмежений діапазон частот дії. Крім того, для забезпечення ефективного керування порівняно низькими напругами сегнетоелектричні конденсатори мають бути створені двома електродами подібної форми. При цьому сегнетоелектричну плівку наносять зверху заземлювального електрода, який і має необхідну форму.



Рис. 4.39. Фазообертач на основі синтетичної копланарної лінії з керованими сегнетоелектричними конденсаторами

У такій конструкції товщина заземлювального електрода суттєво обмежується можливостями застосовуваного технологічного процесу, що призводить до збільшення омічних утрат. У літературі описано вдосконалену конструкцію копланарної лінії, періодично навантаженої сегнетоелектричними конденсаторами. Заземлювальний електрод виконують за традиційною технологією, а для зменшення втрат за межами конденсаторів підсилюють додатковими, значно товщими боковими електродами. Показник якості становить 93°дБ на частоті 6,3 ГГц і 87°дБ на частоті 8,5 ГГц. За кімнатної температури на частоті 10 ГГц зафіксовано внесені втрати близько 3 дБ за рівня відбивання близько 10 дБ. На практиці застосовують різні діелектричні основи, зокрема сапфір та скло, що дозволяє реалізувати лінії передавання з різними характеристиками поширення хвилі.

діелектричні основи, зокрема сапфір та скло, що дозволяє реалізувати лінії передавання з різними характеристиками поширення хвилі. У літературі описано спроби створити фазообертач з використанням відрізків регулярних ліній передавання, в тому числі і з використанням низько- та високотемпературних надпровідних електродів для зменшення втрат. Основними проблемами на шляху впровадження таких конструкцій є високий рівень утрат як за рахунок утрат у власне сегнетоелектричній плівці, так і втрат у електродах, а також необхідність використання довгих відрізків ліній передавання для отримання бажаної величини фазового зсуву. Разом з тим, усі описані пристрої є експериментальними зразками, параметри яких вибрані не на підставі певного аналізу, а виходячи з технологічних обмежень окремої лабораторії.

4.5.2. Узгоджений планарний параелектричний фазообертач

Для узгодження імпедансу пристрою з НВЧ трактом величина $\varepsilon_{e\phi}$ у плівковому фазообертачі може бути знижена на порядок належним вибором ширини і розміщенням електродів, оскільки плівка – лише один із трьох діелектриків, у яких поширюється НВЧ хвиля (впливає також і підкладка, і повітря над НВЧ лінією). Фазообертач, реалізований на копланарній НВЧ лінії з використанням параелектричної плівки, схематично показано на рис. 4.40.



Рис. 4.40. Принцип дії планарного фазообертача, що використовує параелектричну плівку, нанесену на поверхню монокристала оксиду магнію: на активній ділянці створюється фазовий зсув; узгоджувальний трансформатор потрібен для погодження імпедансів; основа – з оксиду магнію

Плівка покриває всю поверхню основи, як це показано на верхній частині рисунка. Копланарна лінія складається з двох бічних електродів (заземлених) і центрального електрода. Для зниження керувальної напруги ці електроди на «активній ділянці» зближаються до відстані близько 10 мкм. Геометрія ділянок, що розширюються (праворуч і ліворуч від активної ділянки), розраховано так, щоб забезпечити узгодження низькоомної активної ділянки зі стандартним імпедансом копланарної лінії.

У середній частині рисунка показано ефективні значення діелектричної проникності залежно від керувальної напруги. У тій частині основи ($\varepsilon_n = 10$), на якій немає плівки, ефективна діелектрична проникність знижена до $\varepsilon_{e\phi} \approx 8$ за рахунок повітря над лінією. У тому місці, у якому нанесено плівку з $\varepsilon = 1000$, за рахунок впливу і повітря, і основи $\varepsilon_{e\phi} \approx 40$. На рисунку символічно показано НВЧ хвилю, довжина якої істотно скорочується в активній ділянці у $\sqrt{\varepsilon_{eф}}$ разів.

З увімкненням керувальної напруги діелектрична проникність самої плівки знижується до $\varepsilon = 500$, при цьому величина $\varepsilon_{e\phi} \approx 20$. *Електрична довжина* активної ділянки скорочується, оскільки на ній укладається менша кількість довжин хвиль, як показано на нижньому рисунку. Такою є природа виникнення фазового зсуву електрично-керованого фазообертача.

Крім фазообертачів, параелектричні плівки можна застосовувати в керованих НВЧ фільтрах і генераторах, що перебудовуються за частотою.

4.5.3. Діелектричний хвилевідний фазообертач з п'єзокеруванням

Будуючи фазовані антенні решітки активного типу, електромагнітну енергію можна підводити до випромінювального елемента через хвилевід. Антенні елементи решіток пасивного типу можуть мати вигляд відкритих відрізків хвилеводу.

Хвилевідні конструкції розраховано на високий рівень передаваної потужності. Тому становить інтерес створення фазообертача, який би конструктивно легко поєднувався з відрізками хвилеводів і міг працювати на пропускання чи відбивання в активних і пасивних системах. Повітряні щілини між діелектричним зразком та широкими стінками металевого хвилеводу навіть за дуже малих величин справлють сильний вплив на умови поширення хвилі.

Виміряні нерезонансними методами значення діелектричної проникності матеріалів за наявності зазорів значно нижчі за очікувані, що означає суттєве зменшення електричної довжини лінії, а відповідно і зміну фазового зсуву НВЧ сигналу в лінії. Керування за допомогою п'єзоактюатора є неструмовим, тому таке керування дозволяє зменшити споживану потужність.

П'єзоактюатор поєднує в собі переваги механічних систем із надійністю електронних. Таким чином, діелектричні структури з повітряним зазором, величина якого змінюється за допомогою п'єзоактюатора, привабливі для створення керованих пристроїв НВЧ. Саме ефект керування поширенням хвилі через зміну повітряного зазору в композиті «діелектрик-повітря» і покладено в основу запропонованого пристрою.

Розглянемо прямокутний хвилевід, поперечний переріз якого заповнено двома діелектричними вставками висотою d, між якими є повітряний зазор Δ (рис. 4.41, a).



Рис. 4.41. Часткове заповнення хвилеводу діелектричним матеріалом: *а* – симетрична конструкція; *б* – асиметрична конструкція

Стала поширення у хвилеводі складним чином залежить від діелектричної проникності діелектричних уставок і величини повітряної щілини між вставками, або вставкою і стінкою хвилеводу. Оскільки стала поширення повно описує процес поширення хвилі у хвилеводі, то її знаходження дає змогу визначити параметри пристрою.

Для практичних розрахунків та порівняння доцільно використовувати ефективні параметри, тобто відповідні параметри стандартної конструкції. Так, ефективну діелектричну проникність $\varepsilon_{e\phi}$ у разі часткового заповнення хвилеводу можна вводити як діелектричну проникність повного заповнення хвилеводу, за якої стала поширення відповідала б реальній сталій поширення у частково заповненому хвилеводі (рис. 4.42). Залежно від розміру щілини $\varepsilon_{e\phi}$ помітно змінюється, що і є причиною керованої зміни фази.



Рис. 4.42. Ефективна діелектрична проникність залежно від повітряної щілини; частота $f = 10 \ \Gamma \Gamma \mu$, висота хвилеводу $b = 2 \ \text{мм}$

Конструкція п'єзокерованого фазообертача може бути різною. Так, зокрема, п'єзоелектричні актюатори можуть бути розміщені як всередині хвилеводу, так і поза ним і приводити діелектричні пластини в рух за допомогою штовхачів. Крім того, конструкція допускає вільний вибір геометрії. Так, бажаний відносний фазовий зсув можна досягти як застосуванням діелектричних матеріалів з більшими значеннями проникності, так і за рахунок збільшення довжини активної ділянки пристрою.

За допомогою масштабування конструкцію можна пристосувати до відповідного діапазону частот, який визначають за діапазоном робочих частот хвилеводу. Один з різновидів конструкції, реалізований з використанням тільки однієї діелектричної пластини, показано на рис. 4.43. Повітряний зазор утворюється між діелектричною пластиною і широкою стінкою хвилеводу.



Утрати електромагнітної енергії в пристрої зумовлюються відбиванням через недосконале узгодження, втратами у металевих частинах конструкції та втратами у діелектрику. Втрати, спричинені відбиванням, в певному частотному діапазоні можуть бути зменшені застосуванням відповідних узгоджувальних засобів. Утрати в металевих частинах конструкції, зумовлені скінченною провідністю металу, зазвичай малі завдяки високопровідним матеріалам або високопровідним покриттям. Велику частку втрат пристрою становлять утрати в діелектрику. Тому використання високоякісної НВЧ кераміки дає змогу очікувати, що конструкція в цілому матиме високий коефіцієнт корисної дії.

4.5.4. Інтегральні діелектричні фазообертачі з п'єзокеруванням

В інтегральних мікросхемах НВЧ переважно застосовують електронні фазообертачі, які мають певні обмеження, особливо для використання на високих частотах. Тому розглянемо альтернативний спосіб керування фазовим зсувом, який би задовольняв сучасні вимоги ефективності.

У техніці НВЧ великих потужностей традиційно використовують механічні способи настроювання та перестроювання приладів. Найбільша перевага механічного керування – надзвичайно низький рівень утрат, які вносяться керуванням. Суттєвим недоліком такого способу керування є потреба в досить значних переміщеннях, а також статичність такого способу керування, яке, як правило, виконується вручну оператором за допомогою регулювального гвинта. Навіть за умови електричного приводу елемента керування швидкодія такого способу є вкрай низькою і не задовольняє вимоги сучасності. Тому виникла ідея узгодити механічний спосіб керування з гібридними конструкціями, активні елементи яких виконувалися б інтегральним способом, а керування виконувалося б за допомогою мініатюрного п'єзоелемента.

Один зі способів створення фазообертача з п'єзоелектричним керуванням показано на рис. 4.44, *а*. Над мікросмужковою лінією на певній відстані від неї розміщується діелектрична пластина. За допомогою п'єзоелектричного актюатора відстань від діелектричної пластини до поверхні мікросмужкової лінії може змінюватися, при цьому змінюється величина ефективної діелектричної проникності і відповідно електрична довжина лінії, що дає змогу керувати фазовим зсувом передаваної хвилі.



 Рис. 4.44. Гібридні фазообертачі з п'єзокеруванням: *a* – звичайна конструкція; *δ* – новий спосіб; *в* – порівняльна характеристика звичайного та нового способів; *г* – максимальний фазовий зсув залежно від проникності рухомого діелектрика: <u>-----</u> - 20;------ 40

Перевага такого способу керування полягає у відносно низькому рівні втрат електромагнітної енергії, які зумовлюються переважно втратами на випромінювання та діелектричними втратами, які можуть бути низькими за умови використання високоякісних НВЧ діелектриків. Недолік описаного способу – порівняно низька чутливість приладу. Так, для досягнення прийнятних величин диференціального фазового зсуву потрібні значні переміщення діелектричної пластини над лінією (наприклад, якщо фазовий зсув становить близько 120°, пластина має переміститися на 2 мм. Низька чутливість приладу пояснюється тим, що за діелектричних основ із проникністю, значно більшою від одиниці, електромагнітне поле концентрується переважно в міжелектродному просторі, тобто зосереджується на діелектричній основі. При цьому рухома діелектрична пластина впливає переважно на характеристики випромінювання.

ної пластини над лінією (наприклад, якщо фазовий зсув становить близько 120°, пластина має переміститися на 2 мм. Низька чутливість приладу пояснюється тим, що за діелектричних основ із проникністю, значно більшою від одиниці, електромагнітне поле концентрується переважно в міжелектродному просторі, тобто зосереджується на діелектричній основі. При цьому рухома діелектрична пластина впливає переважно на характеристики випромінювання. Для поліпшення чутливості приладу слід забезпечити сильну взаємодію електромагнітного поля з елементом керування. Цього можна досягти, якщо на шляху силових ліній електричного поля буде діелектричне включення змінної величини з іншою діалектричною проникністю. Бажаного ефекту можна досягти, якщо сигнальний провідник лінії не закріплювати на основі, а переміщувати разом із рухомою діелектричною основою (рис. 4.44, *б*). При цьому в міжелектродному просторі такої лінії на шляху силових ліній електричного поля буде повітряний зазор. Величиною цього зазору можна керувати за допомогою п'єзоелемента. Порівняння ефективності звичайної з ефективністю нової конс-

Порівняння ефективності звичайної з ефективністю нової конструкції (рис. 4.44, *в*) вказує на високу ефективність керування, яка майже втричі перевищує показники раніше описаного способу. Утрати електромагнітної енергії також очікуються низькими, оскільки запропонований спосіб не містить принципово дисипативних елементів.

ментия. Зниження коефіцієнта корисної дії пристрою можливе через утрати на випромінювання. Керувати цією складовою можна змінюванням величини діелектричної проникності рухомої пластини. Доцільно використовувати матеріали з підвищеними значеннями діелектричної проникності. Таким чином, навіть за довжини пристрою близько 1 см уже можна отримати фазовий зсув, близький до 2π (рис. 4.44, *г*). На основі описаного принципу можна побудувати фазообертачі і для інших типів ліній передавання, наприклад, копланарної лінії (рис. 4.45). Центральний провідник у такій лінії закріплюють на рухомій пластині, тоді як заземлювальні електроді – на основі. Переміщення рухомої пластини спричинює зміну повітряного зазору між провідником та діелектричною основою, що виявляється у зміні ефективної сталої поширення.



Рис. 4.45. Гібридний фазообертач на основі копланарної лінії

Невпинний розвиток техніки зв'язку та навігації в бік вищих частот потребує створення альтернативних типів пристроїв, які були б більш ефективними щодо споживаної потужності, мали низькі втрати та високу швидкодію, а також не мали б фундаментального обмеження діапазону робочих частот.

Електронні фазообертачі розраховують на передавання порівняно малих потужностей, і тому їх переважно застосовують у комерційних системах зв'язку. Якісні показники цих пристроїв значною мірою визначаються характеристиками використовуваних компонентів, зокрема, ключів. Так, якщо керувальними елементами є *p-i-n-*діоди, це дозволяє побудувати пристрій з високою швидкодісю і малими потужностями керування. Однак їх використання неминуче пов'язано із втратами електромагнітної енергії, які суттєво зростають з підвищенням робочих частот. Ключі, виконані за MEMS-технологією, мають набагато привабливіші показники втрат, однак їх швидкодія і, особливо, надійність потребують суттєвого вдосконалення.

Подібно до феритових систем фазообертачі з використанням керованих діелектричних матеріалів грунтуються на принципі зміни під впливом керувального фактора характеристик матеріалу, зокрема, діелектричної проникності. Це стосується як об'ємних, в тому числі лінзових конструкцій, так і пристроїв з використанням тонких плівок діелектричних матеріалів. Найбільшими проблемами залишаються необхідність прикладення високої керувальної напруги та порівняно високий рівень утрат, зумовлений необхідними показниками керованості матеріалів, а також проблеми узгодження. У світлі наведених фактів актуальним є створення пристроїв, позбавлених указаних недоліків, а саме компактних, недорогих, з високою швидкодією, низькими втратами та без фундаментального обмеження робочої частоти через частотні обмеження використовуваного фізичного явища.

У системах з високими рівнями робочих потужностей цю проблему можна вирішити зміщенням акценту з керування параметрами заповнення лінії (феритового чи діелектричного) до керування ефективними параметрами лінії в цілому.

ефективними параметрами лінії в цілому. Що стосується інтегральних пристроїв, то крім удосконалення власне використовуваних матеріалів і технології їх нанесення, також можна конструктивно зменшити вплив небажаних факторів, таких як складність керування. Таке вдосконалення інтегральних конструкцій фазообертачів можливе з використанням тонких сегнетоелектричних плівок, а також за допомогою п'єзоелектричного керування ефективними параметрами гібридних ліній передавання, який можна використовувати для створення фазообертачів.



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Блинц Р*. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки; пер. с англ. / Р. Блинц, Б. Жекш. — М. : Мир, 1975. — 350 с.

2. Богородицкий Н. П. Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев [и др.]. — М.-Л. : Энергия, 1965. — 344 с.

3. Борн М. Динамическая теория кристаллических решеток; пер. с англ. / М. Борн, Кунь Хуан. — М. : Изд-во иностр. лит., 1958. — 612 с.

4. *Борн М*. Основы оптики: пер. с англ. / М. Борн, Э. Вольф. — М. : Наука, 1970. — 855 с.

5. *Браун В*. Диэлектрики; пер. с нем. / В. Браун. — М. : Изд-во иностр. лит-ри., 1961. — 180 с.

6. *Бурсиан* Э. В. Нелинейный кристалл – титанат бария / Э. В. Бурсиан. — М. : Наука, 1974. — 190 с.

7. Губкин А. Н. Физика диэлектриков / А. Н. Губкин. — М.: Высш. шк., 1971. – 268 с.

8. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков / И.С. Желудев. — М.: Наука, 1968. — С.

9. Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества / И. С.Желудев. — М.: Атомиздат, 1973. — 466 с.

10. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела: пер. с англ. / Ч. Киттель. — М. : Наука, 1978. — 790 с.

11. Койков С. Н. Физика диэлектриков: консп. лекций. — Л. :Ленингр. политехн. ин-т. — 224 с.

12. *Лайнс М.* Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы; пер. с англ. / М. Лайнс, А. Гласс. — М. : Мир. 1981. — 735 с.

13. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков: пер. с англ. / К. Окадзаки. — М. : Энергия. 1976. — 470 с.

14. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко. — К. : Вища шк., 1980. — 400 с.

15. Поплавко Ю.М. Физические основы пьезоэлектричества: учеб. пособ. — 2-е изд. / Ю. М. Поплавко, Якименко Ю. И. — К., 1997. — 100 с.

16. *Рез И. С.* Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. — М. : Радио и связь, 1989. — 286 с.

17. *Ротенберг Б. А.* Керамические конденсаторные диэлектрики / Б. А. Ротенберг. — С.Пб. : Типография ОАО НИИ «Гириконд», 2000. — 225 с.

18. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков. Область слабых полей / Г. И. Сканави. — М. : Гостехтеориздат, 1949. — 502 с.

19. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы / Дж. Слэтер. — М.: Мир, 1969. — 647 с.

20. *Смоленский* Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов [и др.]. — Л. : Наука, 1971. — 478 с.

21. *Тареев Б. М.* Физика диэлектрических материалов / Б. М. Тареев. — М. : Энергия, 1973. — 318 с.

21. *Фесенко Е. Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко. — М. : Атомиздат. 1972. — 248 с.

22. *Фрелих Г*. Теория диэлектриков; пер. с англ. / Г. М. Фрелих. — М. : Изд-во иностр. лит., 1960. — 247 с.

23. *Хиппель А.* Диэлектрики и волны; пер. с англ. / А. Хиппель. — М. : Изд-во иностр. лит., 1960. — 437 с.