

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-5-41-45>

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

© **Виталий Петрович Крылов**ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина, Россия, 249031, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское ш., д. 15;
e-mail: info@technologiya.ru*Статья поступила 22 августа 2022 г. Поступила после доработки 17 сентября 2022 г.
Принята к публикации 28 ноября 2022 г.*

Применение стекол в СВЧ-устройствах требует исследования диэлектрических свойств материала. В работе представлены результаты исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрических свойств кварцевого стекла на сверхвысоких частотах. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости материала и тангенса угла диэлектрических потерь определяли с помощью высокоточных установок на основе объемных резонаторов на фиксированных частотах в диапазоне 8 – 26 ГГц при нормальной температуре, температурные зависимости — с использованием объемного резонатора из кварцевого стекла с платиновым покрытием, обладающего низким коэффициентом термического расширения и малым изменением собственных параметров при нагреве до 1200 °С. Экспериментальные температурные и частотные изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь получали с использованием классических механизмов проводимости и с учетом структурных особенностей кварцевого стекла. Проводили также оценку влияния ионной проводимости в кварцевом стекле на сверхвысоких частотах. Установлено, что изменения в температурной зависимости диэлектрической проницаемости не превосходят погрешности измерения. Полученные результаты могут быть использованы при практических применениях кварцевого стекла в радиотехнических конструкциях.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость; тангенс угла диэлектрических потерь; резонаторный метод измерения; диоксид кремния; кварцевое стекло.

STUDY OF TEMPERATURE AND FREQUENCY DEPENDENCES OF QUARTZ GLASS IN THE MICROWAVE RANGE

© **Vitalii P. Krylov**A. G. Romashin ONPP “Technology”, 15, Kievskoe sh., Obninsk, Kaluga obl., 249031, Russia; e-mail: info@technologiya.ru*Received August 22, 2022. Revised September 17, 2022. Accepted November 28, 2022.*

The use of glass in microwave devices requires study of the dielectric properties of the material. We present the results of studying temperature and frequency dependences of the dielectric properties of quartz glass in the microwave region. The frequency dependence of the dielectric permittivity and dielectric loss tangent were determined using high-precision devices based on resonant cavity at a fixed frequency within a range of 8 – 26 GHz under a normal temperature. The temperature dependence was obtained using resonant cavity made of platinum coated quartz glass with a low thermal-expansion coefficient and insignificant change of intrinsic parameters under heating up to 1200°C. Experimental temperature and frequency dependences of the dielectric permittivity and dielectric loss tangent were obtained using classical conduction mechanisms taking into account the structural peculiarities of quartz glass. The effect of ionic conductivity was also evaluated in quartz glass in the microwave region. The revealed changes in the temperature dependence of the permittivity do not exceed the measurement error. The results obtained can be used for practical application of quartz glass in radio-engineering devices.

Keywords: dielectric permittivity; dielectric loss tangent; cavity method of measurements; silicon dioxide; quartz glass.

Введение

Кварцевое стекло находит широкое применение в радиотехнических конструкциях. При этом температурные и частотные диэлектрические

свойства стекла определяют эксплуатационные характеристики устройств и их надежность.

Для получения температурных и частотных зависимостей материалов используют разнообраз-

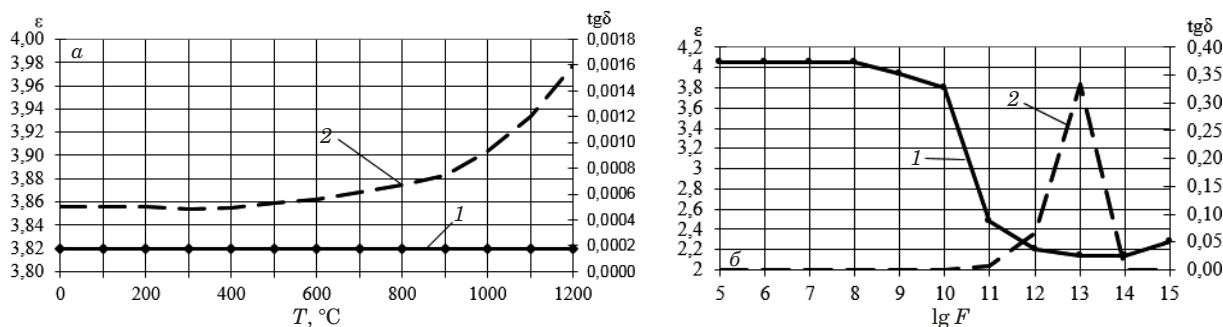


Рис. 1. Температурные (а) и частотные (б) зависимости ϵ (1) и $\tan \delta$ (2) кварцевого стекла

Fig. 1. Temperature (a) and frequency (b) dependences ϵ (1) and $\tan \delta$ (2) of quartz glass

разные специализированные установки и методики. Отметим, что результаты экспериментальных исследований диэлектрических свойств кварцевого стекла на сверхвысоких частотах (СВЧ) значительно различаются. Это, вероятно, можно объяснить некорректностью методов измерений [1 – 12]. Поэтому разработка оригинальных методов измерения и измерительных установок, обладающих повышенной точностью температурных измерений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на основе метода объемного волноводного резонатора, актуальна.

Цель работы — исследование температурных и частотных зависимостей кварцевого стекла в СВЧ-диапазоне.

Материалы, методика, оборудование

Применяемый для экспериментальных измерений метод включал использование волноводного объемного резонатора с подвижным поршнем на фиксированной частоте, обладающего высокой точностью и чувствительностью. Заметим, что с увеличением температуры в резонаторе растет погрешность измерения диэлектрической проницаемости. Это связано с расширением резонатора при нагреве из-за высокого коэффициента термического расширения (КТР) его металлических стенок, что приводит к изменению собственных параметров резонаторной установки [3 – 5].

Использование полого волноводного резонатора, выполненного из металлизированного кварца, у которого КТР на порядок ниже, чем у обычных металлов, позволило значительно снизить погрешность определения зависимости диэлектрической проницаемости в области высоких температур и повысить точность температурных измерений.

Результаты измерений температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, выполненных на частоте 10^{10} Гц в по-

лом резонаторе со стенками из металлизированного кварцевого стекла, представлены на рис. 1.

Видно, что изменения $\epsilon(T)$ не превосходят погрешности измерения при нормальных условиях [7, 8]. Увеличение диэлектрической проницаемости, связанное с температурными изменениями, составило менее 1 %. По литературным источникам, рост диэлектрической проницаемости при нагреве в диапазоне 20 – 1200 °C достигает 5 %.

Зависимость $\tan \delta(T)$ до фазового перехода (170 °C) не меняется. Далее, до следующего фазового перехода (573 °C), она незначительно увеличивается, а затем до 870 °C монотонно растет. С дальнейшим повышением температуры скорость роста увеличивается [13 – 15].

Зависимость $\tan \delta(F)$ рассчитывали по упрощенным формулам Дебая с учетом частотной зависимости диэлектрической проницаемости [14 – 17]. Максимум $\tan \delta(F)$ совпадает с экспериментально определенной полосой решеточного поглощения или областью остаточных лучей.

Это подтверждается испытаниями по определению $\epsilon(F)$ и $\tan \delta(F)$ с использованием резонансных цилиндрических волноводных высокочастотных ячеек (8 – 26 ГГц). Измерения проводили с использованием подвижного поршня.

Результаты измерений зависимостей $\epsilon(F)$ и $\tan \delta(F)$ (рис. 2) показали, что с ростом частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается, а тангенс угла диэлектрических потерь, напротив, растет.

Для исследования проводимости кварцевого стекла осуществили эксперимент на основе метода Тубандта [13], видоизмененного для повышения достоверности результатов на сверхвысоких частотах.

В оригинальном методе через стопку из трех образцов, плотно соприкасающихся друг с другом, с помощью контактных металлических пластин пропускают постоянный электрический ток в течение длительного времени. Под действием энергии электрического поля заряженные части-

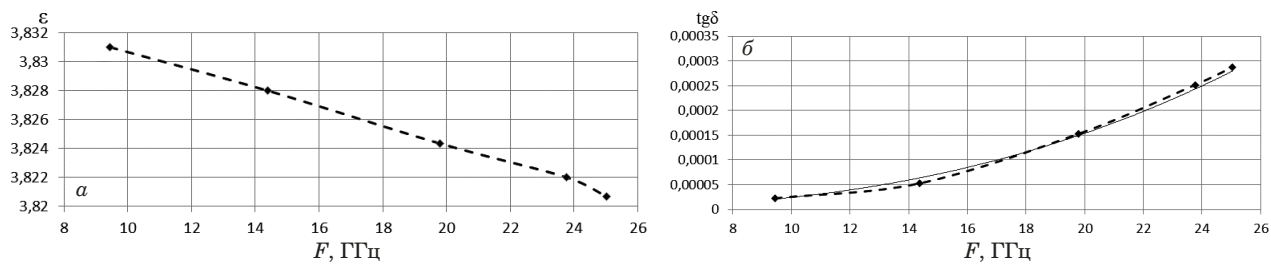


Рис. 2. Экспериментальные частотные зависимости ε (а) и $\text{tg } \delta$ (б) кварцевого стекла
Fig. 2. Experimental frequency dependences ε (a) and $\text{tg } \delta$ (b) of quartz glass

цы, перемещаясь из образца в образец, изменяют их массу в соответствии с первым законом электролиза Фарадея. После окончания испытания сравнивают массы образцов до начала эксперимента и после. По результатам измерений массы определяют знак носителей заряда и их свойства.

В нашем случае стопку из трех полированных образцов, плотно прижатых друг к другу, помещали в полость волновода. Заряженные частицы внутри материала в переменном электромагнитном поле подвижны под действием силы Гапонова – Миллера в направлении вектора Пойнтинга или против него [18, 19]. В таблице представлены результаты эксперимента.

Схема экспериментальной ячейки по определению типа проводимости испытуемого материала представлена на рис. 3.

Вертикально расположенный прямоугольный волновод (сечение — 23 × 10 мм) с бегущей волной переменного электромагнитного поля (частота — 10 ГГц) подключался к СВЧ-источнику, работающему в режиме непрерывных немодулированных колебаний. Эксперимент продолжался в течение года. Образцы испытуемого диэлектрика перед началом эксперимента сушили в вакуумной печи, взвешивали, укладывали в стопку и размещали в волноводной секции, изолированной от внешней атмосферы с помощью радиопрозрачных диэлектрических прокладок. Это позволяло исключить влияние влажности на образцы при длительном времени проведения испытания. После окончания эксперимента образцы извлекали из волноводной секции и взвешивали. Изменение массы образцов (от −0,8

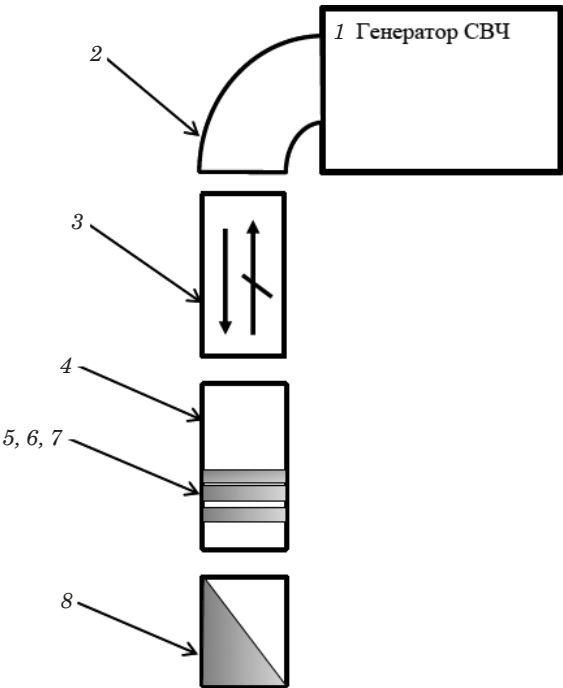


Рис. 3. Схема одночастотной ячейки: 1 — СВЧ-генератор с волноводным выходом; 2 — волноводный поворот по широкой стенке; 3 — волноводный вентиль; 4 — волноводная секция; 5 – 7 — полированные образцы испытуемого материала; 8 — закороченный отрезок волновода с поглотительной вставкой
Fig. 3. The scheme of a single-frequency cell: 1 — microwave generator with a waveguide exit; 2 — waveguide turn on the wide wall; 3 — waveguide valve; 4 — waveguide section; 5 – 7 — polished samples; 8 — shorted wave guide section with an absorption insert

до 1,06 %, см. табл.) характеризовало тип проводимости диэлектрика.

Результаты эксперимента на основе метода Тубандта
Experimental results based on Tubandt’s method

Номер образца (см. рис. 3)	Масса образца, г		$\Delta = P_1 - P_2$	$\Delta, \%$
	до опыта P_1	после опыта P_2		
5	2,39121	2,41232	−0,02111	−0,8750912
6	2,39643	2,39497	0,00146	0,06092396
7	2,41935	2,39381	0,02554	1,06313454

Обсуждение результатов

Отсутствие изменений в зависимости $\varepsilon(T)$ подтверждает электронный тип поляризуемости кварцевого стекла, соответствующий ковалентной связи Si–O [13–16]. Изменение градиента зависимости $\operatorname{tg} \delta(T)$ от одного фазового перехода до другого свидетельствует, что для чистого стекла, не имеющего в своем составе «слабо связанных релаксирующих ионов», поведение $\operatorname{tg} \delta(T)$ определяется в основном изменением структурной сетки из-за так называемых «структурных потерь» [13].

Поскольку для неполярных твердых диэлектриков температурная зависимость диэлектрической проницаемости обычно меняется незначительно, для теоретического расчета температурного коэффициента изменения диэлектрической проницаемости α_ε можно воспользоваться формулой, выведенной из уравнения Клаузиуса – Мосотти для неполярных жидкостей [13]:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} = - \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{\varepsilon} \alpha_L \approx - 2\alpha_L \text{ 1/град,} \quad (1)$$

где α_L — линейный КТР.

Расчет показывает, что для аморфного кварцевого стекла с $\alpha_L = 5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ температурное изменение диэлектрической проницаемости соответствует $\alpha_\varepsilon = -1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. При температуре 1200°C ε составит 3,815 (относительно $\varepsilon = 3,82$ при нормальных условиях $-0,12\%$), что подтверждает отсутствие температурного изменения диэлектрической проницаемости кварцевого стекла при нагреве до 1200°C (см. рис. 1).

В случае $\varepsilon(F)$ диэлектрическая проницаемость кварцевого стекла для низких частот равна квадрату показателя преломления на высоких частотах. Следовательно, кварцевое стекло должно обладать чисто электронной поляризацией [17]. Отсутствие в чистом кварцевом стекле добавочных ионов, обладающих тепловой поляризацией, приводит к слабой зависимости диэлектрической проницаемости от частоты и температуры, что подтверждается экспериментальными результатами. Падение, а не рост зависимости $\varepsilon(F)$ в области $10^9 - 10^{10}$ Гц, означает, что кварцевое стекло имеет релаксационную, а не резонансную поляризуемость.

Совместный анализ температурных и частотных свойств кварцевого стекла дает возможность определить его поляризуемость как электронно-релаксационную, связанную с нарушением стехиометрического состава основного вещества.

Так как в кварцевом стекле сильны ковалентные связи и отсутствуют собственные подвижные ионы, можно предположить, что основной источник перемещения массы в опыте по модифицированному методу Тубандта — подвижные

гидроксильные группы. Установлено, что содержание групп О–Н в кварцевом стекле составляет от 0,04 до 0,12 % масс. (и даже может достигать 3 % масс.) [16, 20]. Видимо, встроенные гидроксильные группы, разрывая связи Si–O, делают их более подвижными и при перемещении под действием переменного поля увеличивают массу перемещаемого вещества, т.е. наличие гидроксильных групп может менять диэлектрические свойства материала.

Заключение

Экспериментальные температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь кварцевого стекла показали, что его поляризуемость характеризуется как электронно-релаксационная, связанная с нарушением стехиометрического состава основного вещества. Увеличение диэлектрической проницаемости кварцевого стекла в диапазоне $20 - 1200^\circ\text{C}$ не превосходит погрешности измерений, что не совпадает с полученными ранее результатами, в которых рост диэлектрической проницаемости при нагреве достигал 5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старцев Ю. К. Стекла для СВЧ-устройств / Электроника и микроэлектроника. 2016. Т. 1. С. 46 – 50.
2. Ларчук Д. А., Старцев Ю. К. Диэлектрические материалы для СВЧ-устройств / Электроника и микроэлектроника. 2018. Т. 1. С. 557 – 562.
3. Li E., Nie Z., Guo G., Zhang Q. Broadband Measurements of Dielectric Properties of Low-loss Materials at High Temperatures Using Circular Cavity Method / Progress in Electromagnetics Research, PIER 92. 2009. P. 103 – 120.
4. Varadan V., Hollinger R., Ghodgaonkar D., Vagadan V. Free-Space Broadband Measurements of High-temperature, Complex Dielectric Properties at microwave Frequencies / IEEE Trans. Instr. Measurement. 1991. Vol. 40. N 5. P. 234 – 245.
5. Литовченко А. В., Игнатенко Г. К. Некоторые аспекты метрологического обеспечения измерения диэлектрических свойств материалов на сверхвысокой частоте в интервале температур $20 - 1200^\circ\text{C}$ / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 8. С. 66 – 69.
6. Анисимова Т. И., Демьянов В. В., Ушаткин Е. Ф. и др. Частотные спектры поглощения некоторых керамических материалов в СВЧ и субмиллиметровом диапазонах / Научные основы материаловедения. 1981. С. 173 – 177.
7. Von Eva-Maria Amrhein. Das dielektrische Verhalten binärer Oxydgläser im Mikrowellengebiet zwischen -100 und 900°C / Glastechnische Berichte. Band. 1963. Vol. 36. N 11. P. 425 – 444.
8. Крылов В. П. Измерение диэлектрических свойств диоксида кремния на частоте 10 ГГц при нагреве до 1200°C в цилиндрическом волноводном резонаторе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 47 – 49.
9. Певнева Н. А., Кондрашов Д. А., Гурский А. Л., Гусинский А. В. Определение S-параметров и диэлектрической проницаемости образцов кварцевой керамики в миллиметровом диапазоне длин волн / Доклады БГУИР. 2021. Т. 19. № 7. С. 65 – 71.
10. Физика нагрева СВЧ-диэлектриков летательных аппаратов и их защита. — Новосибирск: СГГА, 2008. — 156 с.

11. **Мазурин О. В.** Электрические свойства стекла / Тр. ЛТИ им. Ленсовета. 1962. Вып. 6.
12. **Полонский Ю. А., Корчагин К. Ф., Миловидова Т. В.** Диэлектрические свойства кварцевого стекла в диапазоне сверхвысоких частот в интервале температур 20 – 1800 °C / Тр. института огнеупоров. 1973. № 3. С. 31 – 34.
13. **Сканави Г. И.** Физика диэлектриков. Область слабых полей. — М., Л.: Изд. технико-технической литературы, 1949. — 500 с.
14. **Прянишников В. П.** Система кремнезема. — Л.: Изд. литературы по строительству, 1971. — 61 с.
15. **Пивинский Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 458 с.
16. **Зайцев В. Н.** Комплексообразующие кремнеземы, синтез, строение привитого слоя и химии поверхности. — Харьков: Фолио, 1997. — 239 с.
17. **Браун В. Ф.** Диэлектрики. — М.: Иностранная литература, 1961. — 304 с.
18. **Демьянцева Н. Г., Кузьмин С. М., Солунин М. А. и др.** О движении заряженных частиц в переменном неоднородном электрическом поле / Журнал теоретической физики. 2012. Т. 82. № 11. С. 1 – 10.
19. **Болотовский Б. М., Серов А. В.** Об особенностях движения заряженных нерелятивистских частиц в переменном поле / Успехи физических наук. 1994. Т. 164. № 5. С. 545 – 547.
20. **Тареев Б. М.** Физика диэлектрических материалов. — М.: Энергоиздат, 1982. — 320 с.
- measurement at ultrahigh frequency within 20 – 1200 °C temperature range / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 8. P. 66 – 69 [in Russian].
6. **Anisimova T. I., Demianov V. V., Ushatkin E. F., et al.** Frequency absorpyion spectrum of some ceramic materials in microwave and submillimetric frequency band / Nauch. Osnovy Materialoved. 1981. P. 173 – 177 [in Russian].
7. **Von Eva-Maria Amrhein.** Das dielektrische Verhalten binarer Oxydglaser im Mikrowellengebiet zwischen — 100 und 900 °C / Glastechnische Berichte. Band. 1963. Vol. 36. N 11. P. 425 – 444.
8. **Krylov V. P.** Dielectric properties measurement for silicon dioxide at 10 GHz frequency under heating up to 1200°C in cylindrical waveguide cavity / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 9. P. 47 – 49 [in Russian].
9. **Pevneva N. A., Kondrashov D. A., Gursky A. L., Gusinsky A. V.** Determination of S-parameters and dielectric permittivity of quartz ceramics images in millimeter-wave band / Dokl. BGUIR. 2021. Vol. 19. N 7. P. 65 – 71 [in Russian].
10. Heating physics of aircraft microwave dielectrics heating and their protection. — Novosibirsk: SGGA, 2008. — 156 p. [in Russian].
11. **Mazurin O. V.** Glass electric properties / Tr. LTI im. Lensoвета. 1962. Issue 6 [in Russian].
12. **Polonsky Yu. A., Kochargin K. F., Milovidova T. V.** Dielectric properties of quartz glass in the high frequency range in the temperaturure range 20 – 1800 °C / Tr. Inst. Ogneuporov. 1973. N 3. P. 31 – 34 [in Russian].
13. **Skanavi G. I.** Dielectric physics. — Moscow, Leningrad: Izd. tekhn.-tekhnich. literatury, 1949. — 500 p. [in Russian].
14. **Pranishnikov V. P.** Silica system. — Leningrad: Izd. literatury po stroitel'stvu, 1971. — 61 p. [in Russian].
15. **Pivinsky Yu. E.** Quartz ceramics and refractory materials. — Moscow: Teploénergetik, 2008. — 464 p. [in Russian].
16. **Zaitsev V. N.** Complexing silica, synthesis, bonded layer structure and surface chemistry. — Kharkov: Folio, 1997. — 239 p. [in Russian].
17. **Braun V. F.** Dielectric materials. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1961. — 304 p. [in Russian].
18. **Demyantseva N. G., Kuzmin S. M., Solunin M. A., et al.** On charged particles movement in variable nonhomogeneous field / Zh. Teor. Fiz. 2012. Vol. 82. N 11. P. 1 – 10 [in Russian].
19. **Bolotovskiy B. M., Serov A. V.** On distinctive features of charged nonrelativistic particles movement in variable field / Usp. Fiz. Nauk. 1994. Vol. 164. N 5. P. 545 – 547 [in Russian].
20. **Tareev B. M.** Physics of dielectric materials. — Moscow: Énergoizdat, 1982. — 320 p. [in Russian].

REFERENCES

1. **Starchev Yu. K.** Glasses for microwave devices / Élektronika i mikroélektronika. 2016. Vol. 1. P. 46 – 50 [in Russian].
2. **Larchuk D. A., Startsev Yu. K.** Dielectric materials for microwave devices / Élektronika i mikroélektronika. 2018. Vol. 1. P. 557 – 562 [in Russian].
3. **Li E., Nie Z., Guo G., Zhang Q.** Broadband Measurements of Dielectric Properties of Low-loss Materials at High Temperatures Using Circular Cavity Method / Progress in Electromagnetics Research, PIER 92. 2009. P. 103 – 120.
4. **Varadan V., Hollinger R., Ghodgaonkar D., Vagadan V.** Free-Space Broadband Measurements of High-temperature, Complex Dielectric Properties at microwave Frequencies / IEEE Trans. Instr. Measurement. 1991. Vol. 40. N 5. P. 234 – 245.
5. **Litovchenko A. V., Ignatenko G. K.** Some aspects concerning metrological provisions for material dielectric properties