

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА И TiO_2

Л.Н. ГРИГОРЯН, П.Г. ПЕТРОСЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: ppetros@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 июля 2024 г.)

Предложен метод низкотемпературного синтеза композитного материала стеклокерамика – TiO_2 . Исследованы частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в диапазоне частот 0–20 МГц. Показано, что увеличение содержания TiO_2 в композитном материале приводит к росту диэлектрической проницаемости и к уменьшению диэлектрических потерь. Методом рентгеновской дифракции исследованы структура и фазовый состав композитного материала и показано, что во время низкотемпературной термообработки компоненты, входящие в состав композитного материала, не образуют новых фаз, и полученный материал можно представить как смесь невзаимодействующих компонентов, хаотично распределенных в пространстве.

1. Введение

Важность получения стеклокерамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью и изучения диэлектрических свойств этих материалов обусловлена их широким применением в микроэлектронике и сверхвысокочастотной (СВЧ) электронике [1–5]. Сегодня радиосвязь, телевидение, спутниковая связь осуществляются с использованием гигагерцовых частот СВЧ диапазона. Для создания малогабаритных устройств, работающих в СВЧ диапазоне, необходимы такие материалы, которые имеют большие значения статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 10$), малые диэлектрические потери, маленький температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, большую механическую прочность, химическую стабильность и т.д. [6–9]. Естественно, что вышеуказанные требования не может обеспечить один конкретный материал. Для получения диэлектриков с желаемыми параметрами используются многокомпонентные композитные материалы, в частности, стеклокерамические (СК) материалы [10–14].

Диэлектрические свойства СК материалов – диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери – определяются их составом и структурой. Значения диэлектрической проницаемости СК различного состава в основном находятся в диапазоне 5–10, а потери составляют 10^{-2} – 10^{-4} [15, 16]. Для повышения диэлектрической проницаемости СК материалов в них вводят оксиды различных металлов в виде смесей [17, 18]. Однако процентное содержание

примесей при температуре синтеза СК 1350–1400°C не может превышать 5 масс%. Например, в стекле, синтезированном на основе перлита, степень максимальной растворимости TiO_2 при 1350°C не превышает 3.5–4 мас% [19], что не может существенно изменить диэлектрические свойства получаемого материала.

Другим способом повышения диэлектрической проницаемости СК является получение композитного материала на основе СК. В этом методе смешиваются стеклокерамический порошок в стеклянной фазе и материал с высокой диэлектрической проницаемостью. В этом случае синтез композитного материала проводится при температурах 900–950°C, так как стеклянный порошок переходит в жидкое состояние до достижения указанной температуры и образует сплошную оболочку вокруг фазы с высоким значением ϵ . Преимущество данного метода заключается в том, что он является низкотемпературным и позволяет увеличить процентное содержание материала с высокой диэлектрической проницаемостью до 75–80%. В результате такого технологического подхода можно получать композитные СК материалы с различной диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями за счет изменения количества компонентов [20–22]. В этом случае большое значение приобретает выбор материалов для смешивания. Они должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, не взаимодействовать друг с другом, а полученный композитный материал должен обладать необходимой механической прочностью. Для этих целей обычно используются стекла, имеющие низкую температуру стеклования. Диэлектрическая проницаемость таких стекол находится в диапазоне 6–8. Нами синтезирована СК на основе перлита, диэлектрическая проницаемость которого составляет 15–16, а температура стеклования – 680°C. При температуре 900°C она кристаллизуется с образованием мелкозернистой нанокристаллической структуры с высокой механической прочностью [23]. СК, полученная на основе перлита, может стать перспективным материалом для получения композитного материала с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями.

Целью настоящей работы является получение методом низкотемпературного синтеза композитного СК материала, компонентами которого являются TiO_2 и силикатное стекло, синтезированное на основе перлита, и исследование диэлектрических свойств полученного материала в диапазоне частот 0–20 МГц.

2. Синтез композитного стеклокерамического материала

Синтезированный композитный СК материал состоит из силикатного стекла на основе перлита, синтезированного нами [23], и порошка TiO_2 . В составе композитной СК выбор TiO_2 неслучаен, так как он имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 30\text{--}80$). В состав стекла входит: перлит – 40–70, CaCO_3 – 30–40, Na_2CO_3 – 2–3% и катализатор кристаллизации из группы фторидов Na_2SiF_6 – 3–7%. Варка стекла произведена в корундовых тиглях при температуре 1350–1400°C в воздушной атмосфере электрической печи в течение от 1 до 3-х часов. После стекло заливается в холодную воду (процесс фриттования), в результате образуется фритта стекла. Полученная масса стеклянной фритты сушилась при температуре 60°C и измельчалась вручную в агатовой ступке. В результате получается порошок стекла с размерами частиц 3–7 мкм. Для получения определенного состава композитного СК материала фритта стекла

перемешивалась с TiO_2 (с размерами частиц 5–7 мкм) в смесителе в течение 24 часов. Для гомогенизации СК композиции в состав добавили этиловый спирт (в количестве 5% от общего веса композитного состава) и перемешали вручную. Далее образцы изготавливались гидравлическим прессованием при давлении 250–280 МПа. Полученные образцы имели форму дисков с диаметром 15 мм и толщиной несколько миллиметров.

Образцы подвергались термообработке при температуре 900°C в течение 5 часов. Температура термообработки была выбрана так, чтобы она была выше температуры стеклования, которая для стекла на основе перлита составляет примерно 680°C [23]. Стекловидная фаза при температуре 900°C имеет низкую вязкость и выполняет связующую функцию.

Синтезированные образцы отличались процентным содержанием стеклянной фритты и TiO_2 : L0 – фритта – 100 и TiO_2 – 0%, L1 – фритта – 85 и TiO_2 – 15%, L2 – фритта – 70 и TiO_2 – 30%, L3 – фритта – 55 и TiO_2 – 45%, L4 – фритта – 40 и TiO_2 – 60%, L5 – фритта – 25 и TiO_2 – 75%.

Отметим, что стекло, синтезированное на основе перлита, содержит центры кристаллизации из группы фторидов и при температуре 900°C превращается в стеклокерамику [23].

3. Результаты исследований и обсуждение

На рис.1 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости некоторых композитных СК образцов. Диэлектрическую проницаемость ϵ и диэлектрические потери $\tan\delta$ в диапазоне 0–20 МГц измеряли при комнатной температуре с помощью прибора MICROTTEST PRECISION LCR METER.

Видно, что с увеличением TiO_2 в композитном СК материале наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости. В диапазоне частот 2–14 кГц существенных изменений диэлектрической проницаемости не наблюдается.

Для расчета эффективной диэлектрической проницаемости существуют разные выражения, вывод которых основан на различных теоретических представлениях и экспериментальных данных [24]. Общепринятым выражением для

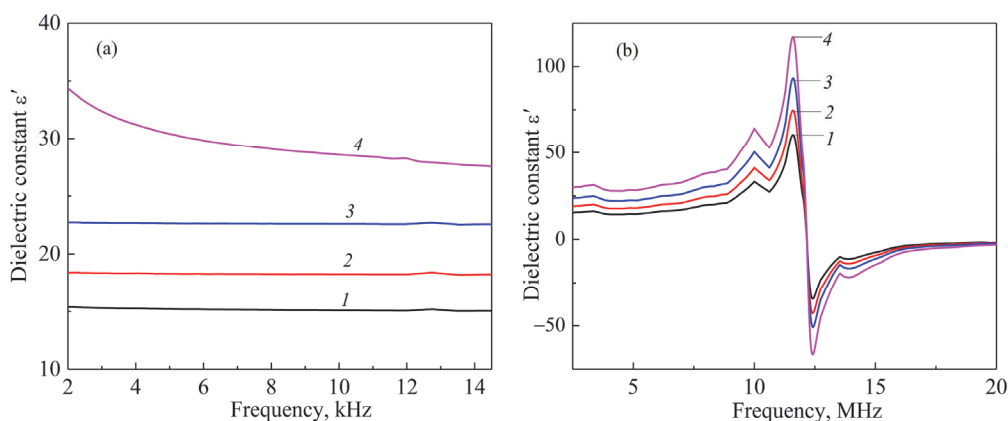


Рис.1. Зависимость диэлектрической проницаемости композитного СК материала от частоты в диапазонах (а) 2–14 кГц и (б) 2.5–20 МГц. Кривые 1–4 относятся к образцам L0–L4, соответственно.

определения ϵ композитного материала, состоящего из смеси двух не взаимодействующих компонентов, хаотично распределенных в пространстве, является формула Лихтенеккера

$$\ln \epsilon = y_1 \ln \epsilon_1 + y_2 \ln \epsilon_2,$$

где ϵ – эффективная диэлектрическая проницаемость смеси, ϵ_1 и ϵ_2 – диэлектрические проницаемости компонентов смеси, y_1 и y_2 – объёмные концентрации компонентов в смеси. Если предположить, что во время низкотемпературной термообработки компоненты, входящие в состав СК композитного материала, не образуют новых фаз, и полученный материал можно представить как смесь не взаимодействующих компонентов, то ϵ этой смеси можно определить по формуле Лихтенеккера.

На рис.2 представлена зависимость эффективной диэлектрической проницаемости композитного СК от процентного содержания TiO_2 в смеси. Диэлектрическая проницаемость СК на основе перлита составляет $\epsilon = 15$ и достигает значения $\epsilon = 35$ при увеличении содержания TiO_2 до 75%.

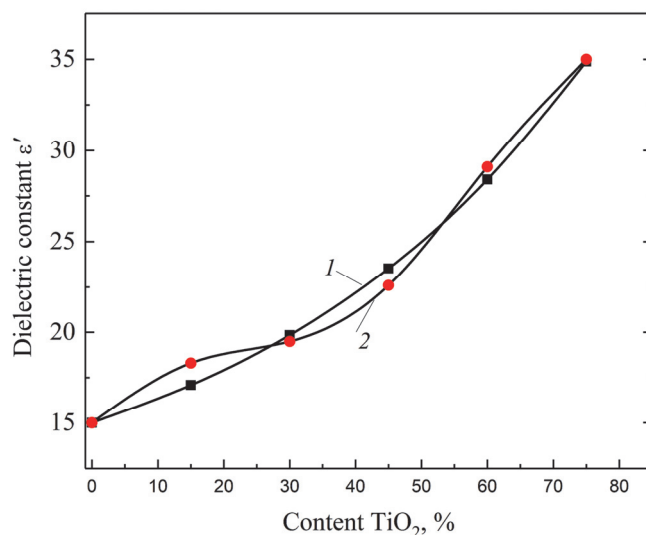


Рис.2. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости композитного СК от процентного содержания TiO_2 при частоте 8 кГц (1 – значения ϵ , рассчитанные по формуле Лихтенеккера, 2 – определенные из эксперимента).

Как видно из рис.2, экспериментальные значения эффективной ϵ вполне совпадают со значениями ϵ , рассчитанными по формуле Лихтенеккера, что позволяет предполагать, что во время низкотемпературной термообработки компоненты композитного СК материала не взаимодействуют и не образуют новых фаз.

Для того, чтобы убедиться в этом, был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) образцов. Фазовый состав образцов был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенодифракционные спектры были зарегистрированы на дифрактометре МД-10 с источником рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне 2θ углов $15^\circ < 2\theta < 70^\circ$. На рис.3 представлены дифрактограммы СК на основе перлита, TiO_2 и композитного СК материала с различным содержанием

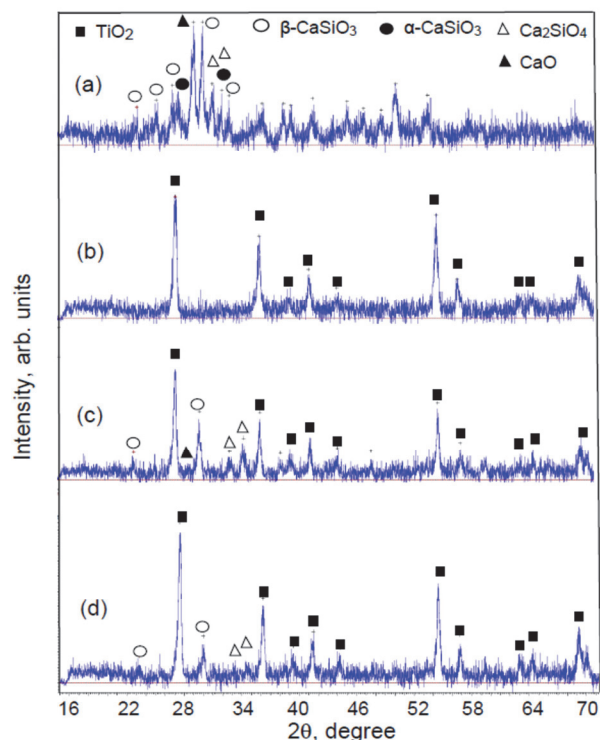


Рис.3. Дифрактограммы: (a) СК на основе перлита, (b) TiO_2 , (c) композитного СК материала с TiO_2 30% и (d) композитного СК материала с TiO_2 60%.

TiO_2 . Сравнение рентгеновских дифракционных картин образцов также подтверждает, что термообработка не приводит к химическому взаимодействию компонентов.

Рентгенодифракционный спектр (рис.3а) показывает, что СК на основе перлита содержит следующие фазы: α и β фазы волластонита ($\alpha\text{-CaSiO}_3$ и $\beta\text{-CaSiO}_3$), ларнита (Ca_2SiO_4) и оксид кальция (CaO). Рентгенодифракционные спектры рис.3с, d показывают содержание одних и тех же фаз: TiO_2 , $\beta\text{-CaSiO}_3$ и Ca_2SiO_4 . Во всех спектрах фазы $\alpha\text{-CaSiO}_3$, $\beta\text{-CaSiO}_3$, CaO и TiO_2 идентифицированы в соответствии JCPDS картам No. 74–0874, 84–0654, 28–0775 и 88–1175, а фаза Ca_2SiO_4 (ларнит) идентифицирована с использованием результатов работы [25]. Наблюдаемые рефлексы под разными углами для СК на основе перлита и для TiO_2 сохраняют свое положение в дифрактограммах композитного СК материала, а интенсивности рефлексов меняются пропорционально процентному содержанию СК и TiO_2 (рис.3с, d). Новые рефлексы не появляются, и это указывает, что при формировании композитного материала химическое взаимодействие между СК и TiO_2 не происходит, и новые кристаллические фазы не образуются. Полученный результат имеет важное практическое значение, так как, изменяя лишь количество компонентов, можно получить композитный стеклокерамический материал с заданными диэлектрическими параметрами.

Нами также было изучено поведение диэлектрических потерь $\tan\delta$ композитных СК материалов. На рис.4 представлены зависимости диэлектрических потерь композитных СК материалов, содержащих разное процентное содержание

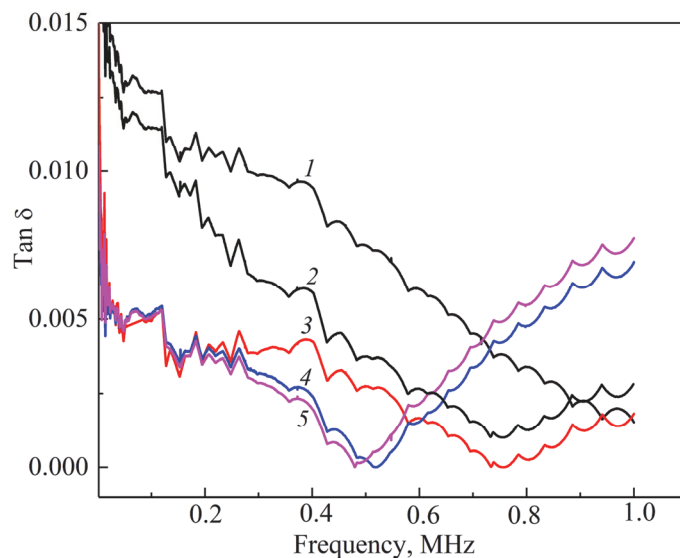


Рис.4. Зависимость $\tan\delta$ композитных СК материалов от частоты. Кривые 1–5 относятся к образцам L0–L4, соответственно.

TiO_2 в диапазоне частот от 2 кГц до 1 МГц.

Для всех исследованных образцов в диапазоне частот 2–500 кГц $\tan\delta$ монотонно уменьшается и не проявляет определенных особенностей (рис.4). В зависимости от процентного содержания TiO_2 значение $\tan\delta$ в диапазоне частот 0.48–0.75 МГц может быть почти нулевым.

На рис.5 представлены зависимости $\tan\delta$ и удельного сопротивления от процентного содержания TiO_2 в СК материале, измеренные на частотах 5, 10 и 500 кГц. Как видно из приведенных зависимостей, $\tan\delta$ уменьшается примерно в 3–3.5 раза с увеличением процентного содержания TiO_2 по сравнению с образцами

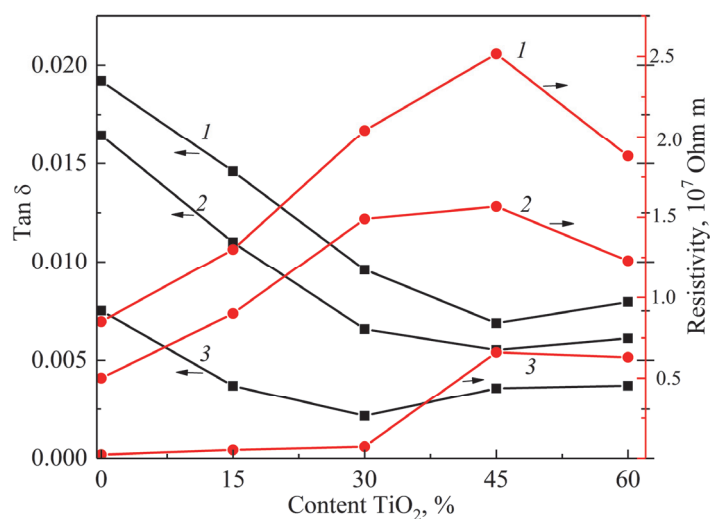


Рис.5. Зависимость $\tan\delta$ и удельного сопротивления от процентного содержания TiO_2 в композитном СК материале при частотах: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 500 кГц.

без TiO_2 . Следует также отметить, что уменьшение $\tan\delta$ происходит в основном при увеличении процентного содержания TiO_2 до 30%. В образцах с более высоким процентным содержанием TiO_2 $\tan\delta$ практически не меняется. Наибольший интерес с точки зрения диэлектрических потерь представляют композитные СК материалы с содержанием TiO_2 более 30%.

Для понимания поведения зависимости диэлектрических потерь от процентного содержания TiO_2 была также изучена частотная зависимость удельного сопротивления образцов (рис.5). Удельное сопротивление TiO_2 примерно на три порядка выше, чем у стеклокерамики на основе перлита, поэтому увеличение процентного содержания TiO_2 приводит к увеличению удельного сопротивления композитного материала, что, на наш взгляд, снижает джоулевые потери и приводит к уменьшению $\tan\delta$.

Таким образом, можно утверждать, что добавление TiO_2 в СК на основе перлита приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и уменьшению диэлектрических потерь полученного композитного СК материала.

4. Заключение

Методом низкотемпературного синтеза получен композитный стеклокерамический материал, состоящий из стеклокерамики на основе перлита и TiO_2 . Проведен рентгенофазовый анализ и показано, что при формировании композитного материала химическое взаимодействие между СК и TiO_2 не происходит и новые кристаллические фазы не образуются.

Исследованы зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь образцов с разным процентным содержанием TiO_2 . Показано, что в диапазоне частот от 2 кГц до 1 МГц диэлектрическая проницаемость практически не меняется, а увеличение процентного содержания TiO_2 в композитном СК материале до 75% приводит в этом диапазоне к увеличению ϵ от 15 до 35. Добавка TiO_2 увеличивает удельное сопротивление композитного материала, снижает джоулевые потери, при этом диэлектрические потери уменьшаются примерно в 3–3.5 раза и в диапазоне частот 0.48–0.75 МГц достигают значения 10^{-4} – 10^{-5} .

Авторы выражают благодарность В.С. Арутюняну за проведение рентгеноструктурного анализа композитных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.В. Переволов, В.А. Гриценко. УФН, 180, 587 (2010).
2. A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer. Nature, **406**, 1032 (2000).
3. J. Robertson. Eur. Phys. J. Appl. Phys., **28**, 265 (2004).
4. Y.-C. Yeo, T.-J. King, C. Hu. IEEE Trans. Electron. Dev., **50**, 1027 (2003).
5. S. Hall. J. Telecommunications and Information Technology, **2**, 33 (2007).
6. C. Borderon, S. Ginestar, H.W. Gundel, A. Hackou, K. Nadaud, R. Renoud, A. Sharaiha. IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, **67**, 1733 (2020).
7. L. Huitema, A. Crunteana, H. Wong, A. Ghalem, M. Rammalet. Frequency Tunable Antennas Based on Innovative Materials. Japan, Intern. Conf. on Computational Electromagnetics (ICCEM), 28–34, 2017.

8. **A. Crunteanu, V. Muzzupapa, A. Ghalem, L. Huitema, D. Passerieux, C. Borderon, C. Renoud, H.W. Gundel.** Crystals., **11**, 277 (2021).
9. **Q.M. Nguyen, T.K. Anthony, A.I. Zaghlou.** IEEE Antennas and Wireless Propagatin Lett., **18**, 2751 (2019).
10. **H. Hao.** Advanced Dielectrics, **3**, 1330001 (2013).
11. **Z. Yao, Z. Song, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, M.T. Lanagan, H. Liu.** Advanced Materials, **29**, 1601727 (2017).
12. **H. Qi, R. Zuo.** J. Materials Chemistry A, **7**, 3971 (2019).
13. **D. Zheng, R. Zuo, D. Zhang, Y. Li.** J. American Ceramic Society, **98**, 2692 (2015).
14. **А.В. Тумаркин, Е.Н. Сапего, А.Г. Гагарин, Н.Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина, О.Ю. Синельщикова, С.И. Свиридов.** Известия ВУЗ России. Радиоэлектроника, **25**, 86 (2022).
15. **Y. Yu, X. Hao, Lu. Song, Z. Li, Li Song.** J. Non-Crystalline Solids, **448**, 36 (2016).
16. **А.С. Толкачева, И.А. Павлова.** Технология керамики для материалов электронной промышленности. Екатеринбург, 2019.
17. **S. Kasrani, A. Harabi.** Ceramics–Silikaty, **68**, 1 (2024).
18. **И. Северенков, Е. Устюгова, Л. Алексеева, Т. Зайчук, Ю. Спиридонов.** Стекло и керамика, **94**, 3 (2021).
19. **L. Grigoryan, P. Petrosyan, S. Petrosyan.** J. Contemp. Phys., **59**, (2024) (in print).
20. **M. Zhang, J. Zhai, Bo. Shen, X. Yao.** Chemistry and Physics, **128**, 225 (2011).
21. **E. Nenosheva, A. Kanareykin, A. Dedyk, S. Karmanenko, A. Semenov.** Integrated Ferroelectrics, **70**, 107 (2005).
22. **A.E. Mahmoud, S. Moeen, M.K. Gerges.** J. Materials Science: Materials in Electronics, **32**, 13248 (2021).
23. **S.G. Petrosyan, L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan.** Glass and Ceramics, **80**, 429 (2024).
24. **I.G. Gurtovnik, V.I. Sokolov, N.N. Trofimov, S.I. Shalgunov.** Radiotransparent Products from Fiberglass. Moscow, Mir, 2002.
25. **M.M. Obeid.** Int. J. Mater. Chem., **4**, 79 (2014).

SYNTHESIS AND STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES
OF COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF GLASS CERAMICS
BASED ON PEARLITE AND TiO₂

L.N. GRIGORYAN, P.G. PETROSYAN

A method of low-temperature synthesis of glassceramic – TiO₂ composite material is proposed. Frequency dependences of dielectric permittivity and dielectric losses in the frequency range of 0–20 MHz are investigated. It is shown that an increase in the TiO₂ content in the composite material leads to an increase in dielectric permittivity and to a decrease in dielectric losses. The structure and phase composition of the composite material were investigated by X-ray diffraction method, and it was shown that during low-temperature heat treatment the components of the composite material do not form new phases and the obtained material can be represented as a mixture of non-interacting components chaotically distributed in space.