

ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРЛИТОВОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Л.Н. ГРИГОРЯН¹, П.Г. ПЕТРОСЯН^{1*}, А.А. МУРАДЯН²

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: ppetros@ysu.am

(Поступила в редакцию 9 июля 2025 г.)

В работе исследованы диэлектрические свойства нанокристаллической стеклокерамики на основе перлита в диапазоне частот $100\text{--}1 \times 10^6$ Гц и температур $25\text{--}350^\circ\text{C}$. Зафиксированы релаксационные пики на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, смещающиеся в сторону более высоких температур с увеличением частоты, что позволило определить энергию активации релаксационного процесса. Частотная зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости дополнительно подтверждает релаксационный характер наблюдаемого явления. Полученные результаты согласуются с моделью межфазной поляризации Максвелла–Вагнера, указывая на гетерогенную структуру материала.

1. Введение

Развитие функциональных керамических материалов с контролируемыми диэлектрическими характеристиками остаётся одной из актуальных задач материаловедения [1–6]. Стеклокерамика (СК) представляет собой важный класс диэлектриков, сочетающих свойства стекла и керамики. Благодаря присутствию как аморфной, так и кристаллической фазы СК обладают высокой термостойкостью, механической прочностью, стабильностью электрических характеристик и химической инертностью [2, 3]. Эти качества делают их перспективными для применения в системах накопления и преобразования энергии, радиочастотной электронике, сенсорике и изоляционных конструкциях [4].

В последние годы выполнен ряд исследований, посвящённых формированию структуры и свойств СК, аналогичных по составу материала, исследуемого в данной работе [6–11]. Несмотря на достигнутые успехи изучение диэлектрических свойств СК, особенно полученных из природного сырья и модифицированных кристаллизационными добавками, остаётся актуальным. Это связано с необходимостью разработки новых композиционных систем, обладающих высокой диэлектрической стабильностью, низкими потерями и пригодных для масштабного промышленного применения. С этой точки зрения особый интерес представляют СК, полученные на основе природного алюмосиликатного сырья, например перлита, в состав которого дополнительно вводят соединения кальция

и натрия для регулирования процессов стеклования и кристаллизации. Такие материалы отличаются технологичностью и экономической эффективностью, а применение кристаллизационных добавок, например Na_2SiF_6 , позволяет формировать нанокристаллическую структуру [7], обладающую перспективными диэлектрическими характеристиками. Изучение механизмов поляризации в таких системах важно для понимания их поведения под воздействием внешних факторов, таких как температура и частотные изменения приложенного электрического поля.

В настоящей работе анализируется температурно-частотная зависимость диэлектрических свойств нанокристаллической стеклокерамики на основе перлита в низкочастотном диапазоне ($100\text{--}1 \times 10^6$ Гц), а также проводится анализ релаксационных процессов и механизмов поляризации, обусловленных микроструктурой материала. Следует отметить, что этот диапазон рассматривается как базовый этап исследования, позволяющий выявить релаксационные механизмы, определить характер межфазной поляризации и оценить температурную стабильность материала. Полученные результаты служат основой для дальнейшего изучения свойств в высокочастотном диапазоне (сотни МГц – десятки ГГц), что является необходимым условием для практических применений в СВЧ-технике. Кроме того, температурные исследования диэлектрических свойств имеют ключевое значение для оценки надежности материала при эксплуатации и являются важным научным аспектом настоящей работы.

2. Синтез СК материала на основе перлита

Для получения СК-материала, содержащего нанокристаллы в качестве основного сырья использовали природный перлит (48–52 мас%) в сочетании с добавками CaCO_3 (35–40 мас%), Na_2CO_3 (3–5 мас%) и Na_2SiF_6 (3–7 мас%). Предварительно измельчённая шихта подвергалась варке при температуре 1320°C в течение 2-х часов. Полученный расплав разливался в формы из предварительно нагретого чугуна. Охлаждённые образцы подвергались отжигу при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ для снятия внутренних напряжений. Для формирования необходимой микроструктуры применялась двухступенчатая термическая обработка. На первой стадии образцы выдерживались при температуре $600\text{--}700^\circ\text{C}$ один час, в течение которого происходило образование и рост зародышей кристаллических фаз. На второй стадии температура повышалась до $930\text{--}1000^\circ\text{C}$, и производилась выдержка для кристаллизации основного объёма стекломассы. Однородность исходного стекла и строгий контроль технологических параметров кристаллообразования обеспечивают получение непористого стеклокерамического материала с равномерной мелкозернистой структурой и высокой механической прочностью [7].

С помощью изображений, полученных с использованием атомно-силовой микроскопии, было проанализировано распределение кристаллитов по размерам. Установлено, что средний размер кристаллов составляет $80\text{--}100$ нм, а их распределение по размерам близко к логнормальному [7].

Диэлектрическую проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери ($\tan \delta$) в диапазоне частот $100\text{--}1 \times 10^6$ Гц измеряли с помощью прибора MICROTTEST

PRECISION LCR METER 6630 в комплексе с термостатом. Измерения проводились в температурном диапазоне от комнатной температуры до 350°C.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь СК материала при комнатной температуре

На рис.1 представлены частотные зависимости ϵ' СК-образцов при комнатной температуре. Были синтезированы образцы с различным содержанием катализатора кристаллизации: в одном образце содержание катализатора Na_2SiF_6 составляло 7%, а в другом — 3%.

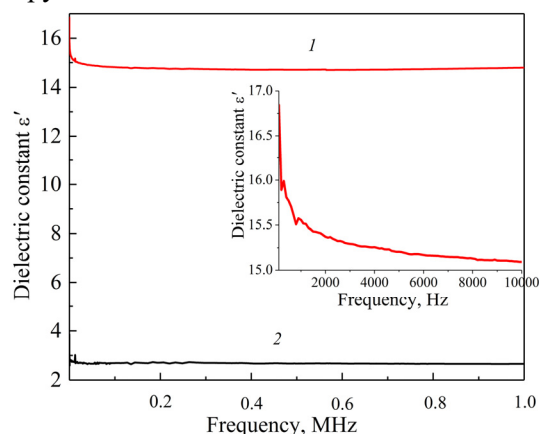


Рис.1. Зависимость диэлектрической проницаемости СК материала от частоты для образцов с различным содержанием катализатора кристаллизации (1 – 7 и 2 – 3%). На вставке показана зависимость диэлектрической проницаемости от частоты в диапазоне 100–10000 Гц.

Диэлектрическая проницаемость ϵ' в диапазоне 100–10000 Гц снижалась с увеличением частоты, особенно в образцах с повышенным содержанием катализатора кристаллизации (рис.1, вставка), что характерно для релаксационных процессов межфазной поляризации по механизму Максвелла–Вагнера. На низких частотах заряды, локализованные на границах фаз, успевают следовать за переменным полем, обеспечивая высокий вклад в ϵ' . При увеличении частоты эффективность как межфазной, так и дипольной поляризации снижается, что приводит к уменьшению ϵ' [12–14]. В высокочастотной области спад ϵ' замедляется.

Частотная зависимость $\tan \delta$ в СК при комнатной температуре показывает, что с увеличением частоты $\tan \delta$ постепенно уменьшается от 0.02 до 0.001 при 1×10^6 МГц. Подобное поведение характерно для диэлектриков с доминирующей межфазной поляризацией, где при низких частотах заряды, накопленные на границах фаз, вносят вклад в проводящие потери. По мере увеличения частоты их подвижность становится недостаточной для следования за внешним полем, что приводит к снижению потерь [12, 13, 15]. Низкие значения $\tan \delta$ во всём исследуемом диапазоне частот свидетельствуют о высокой диэлектрической добротности материала, что делает его перспективным для применения в радиочастотной технике и СВЧ-устройствах, где важна минимизация потерь энергии.

3.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь СК материала

После анализа частотных зависимостей ϵ' и $\tan \delta$ при комнатной температуре было рассмотрено их поведение в зависимости от температуры при различных частотах. Изучение температурной зависимости ϵ' и $\tan \delta$ позволяет глубже понять механизмы поляризации и релаксации, а также определить характерные температуры и энергии активации, соответствующие тем или иным процессам в СК.

Поведение ϵ' в зависимости от температуры на разных частотах одинаково. С повышением температуры ϵ' возрастает, достигает максимума, а затем снижается (см. рис.2). До 150°C наблюдается практически линейный рост ϵ' , на основе которого определён температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α .

На рис.3 показана зависимость α от частоты f . Видно, что с увеличением частоты α резко уменьшается. Зависимость $\ln \alpha$ от $\ln f$ имеет почти линейный характер (коэффициент детерминации $R^2 \approx 0.98$ подтверждает высокую степень

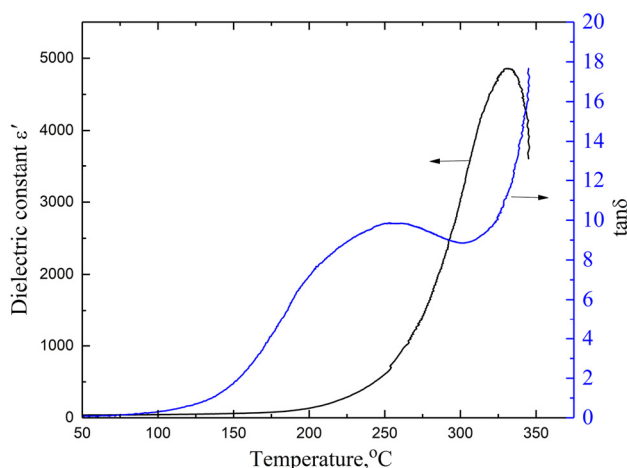


Рис.2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь $\tan \delta$ от температуры при 100 Hz.

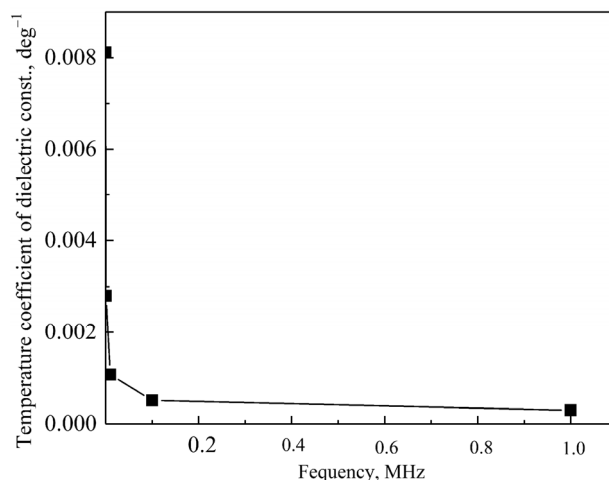


Рис.3. Зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости от частоты.

точности аппроксимации), что свидетельствует о наличии релаксационных процессов с распределением времён релаксации.

При температурах выше 150°C рост ϵ' резко усиливается на низких частотах, достигая значений более 4000 при 100 Гц (рис.2). Это указывает на вклад межфазной поляризации и дипольной релаксации, усиленных за счёт повышенной подвижности ионов (Na^+ , Ca^{2+} и др.).

Максимум ϵ' наблюдается в диапазоне температур 280–350°C, после чего происходит спад. Подобное поведение $\epsilon'(T)$ характерно для всех исследованных частот. Снижение ϵ' при высоких температурах, вероятно, связано с ростом проводимости и шунтированием поляризуемых областей, что подтверждается резким увеличением $\tan\delta$ (см. рис.4).

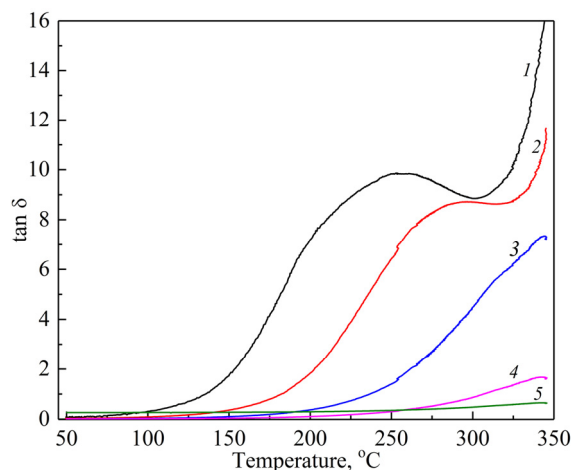


Рис.4. Зависимость $\tan\delta$ от температуры при частотах: 1 – 1×10^2 , 2 – 1×10^3 , 3 – 1×10^4 , 4 – 1×10^5 , 5 – 1×10^6 Гц.

Повышение частоты приводит к смещению максимума ϵ' в сторону более высоких температур и уменьшению его значений, что типично для диэлектриков, в которых реализуются ионная проводимость или дипольные механизмы поляризации.

На рис.4 представлена температурная зависимость $\tan\delta$ при различных частотах в диапазоне от 100 до 1×10^6 Гц. Как видно, с увеличением частоты максимумы $\tan\delta$ смещаются в область более высоких температур, что свидетельствует о наличии термически активируемого релаксационного процесса. Для количественной оценки энергии активации было использовано уравнение Аррениуса [15]:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right),$$

где f – частота, T_m – температура максимума $\tan\delta$ при разных частотах, E_a — энергия активации, k — постоянная Больцмана.

На основании экспериментальных данных построен график зависимости $\ln f$ от $1/T_m$ (рис.5). По наклону прямой определена энергия активации E_a , равная 1.64 эВ. Это значение характерно для межфазной релаксации, обусловленной накоплением и высвобождением зарядов на границах фаз и согласуется с литературными данными для межфазной поляризации, обычно находящейся в пределах

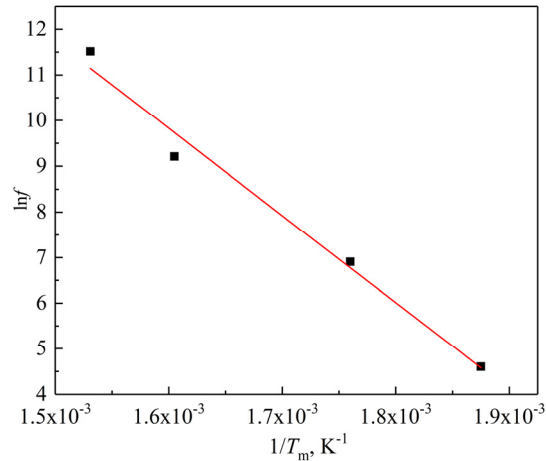


Рис.5. Зависимости $\ln f$ от $1/T_m$.

1–2 эВ [12, 13]. Пересечение графика с осью $\ln f$ позволило определить предэкспоненциальный множитель f_0 , из которого рассчитано характерное время релаксации $\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_0} = 1.06 \times 10^{-16}$ с. Такое предельно малое значение τ_0 свидетельствует о высокочастотной природе релаксационного процесса и соответствует быстрому отклику системы на внешнее воздействие. Подобные значения τ_0 характерны для межфазной (или межзерновой) поляризации, возникающей на границах раздела фаз с различной проводимостью и диэлектрическими свойствами. В исследуемой стеклокерамике данный процесс, вероятно, обусловлен накоплением зарядов на границах раздела аморфной матрицы и кристаллических включений, а также миграцией подвижных ионов (таких как Na^+ и Ca^{2+}) вдоль межфазных границ. Такой тип поляризации описывается моделью Максвелла–Вагнера и является доминирующим в гетерогенных диэлектрических системах с выраженным контрастом электрофизических свойств между фазами. Аналогичные значения τ_0 наблюдались и в других исследованиях керамик с выраженной межфазной поляризацией [12, 13]. В то же время нельзя исключить вклад других механизмов: ионной проводимости, дипольной релаксации и дефектных состояний, характерных для стеклокерамических систем. В нанокристаллических материалах, к которым относится исследуемый образец, существенный вклад может также вносить проводимость самих кристаллитов, а не только межфазных границ. Таким образом, фиксируемый релаксационный процесс имеет комплексный характер, где межфазная поляризация играет ведущую роль, но сопровождается дополнительными эффектами, требующими дальнейшего анализа в более широком частотном диапазоне.

Наблюдаемые широкие и асимметричные пики $\tan \delta(T)$ (см. рис.4) свидетельствует о недебаевском характере релаксации в исследуемой СК. В классической модели Дебая предполагается, что все релаксирующие диполи обладают одинаковым временем релаксации, что приводит к узкому, симметричному пику на графике $\tan \delta(T)$. Однако в реальных гетерогенных диэлектрических системах, таких как СК с межфазной структурой, релаксационные процессы характеризуются распределением времён релаксации из-за наличия множества локальных

сред с различными энергетическими барьерами и путями ионной проводимости. Для описания такого сложного поведения применяют обобщённые модели, в частности модель Коул–Коула, учитывающую статистическое распределение времени релаксации [15]. В исследуемом случае диэлектрический спектр хорошо описывается моделью Коул–Коула с параметром неидеальности $\alpha \approx 0.4$, что указывает на значительное распределение времени релаксации.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных — температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\tan \delta(T)$, а также частотная зависимость параметра α — свидетельствует о наличии единого релаксационного механизма, соответствующего межфазной поляризации по модели Максвелла–Вагнера.

Межфазная природа поляризации дополнительно подтверждается анализом влияния площади межфазных границ на диэлектрические характеристики материала. Как известно, увеличение площади границ между аморфной и кристаллической фазами способствует усилению межфазной поляризации. Для проверки данной гипотезы были использованы результаты предыдущих исследований [16, 17]. В работе [16] показано, что увеличение процентного содержания катализатора кристаллизации Na_2SiF_6 приводит к формированию большего количества центров кристаллизации и соответственно к развитию более плотной нанокристаллической структуры с увеличенной площадью межфазных границ.

Был синтезирован образец с 3%-ным содержанием Na_2SiF_6 при прочих равных условиях. Сравнительный анализ показал, что снижение содержания катализатора с 7 до 3% приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости почти на порядок (рис.1). Этот результат подтверждает, что именно площадь межфазных границ определяет интенсивность поляризационного отклика, и тем самым дополнительно доказывает реализацию механизма межфазной поляризации в исследуемом СК материале. Таким образом, диэлектрическими свойствами СК можно эффективно управлять, изменяя содержание катализатора кристаллизации Na_2SiF_6 .

4. Заключение

Синтезированная нанокристаллическая СК на основе перлита демонстрирует выраженную частотную дисперсию ε' и $\tan \delta$, что свидетельствует о наличии релаксационных процессов, связанных с межфазной поляризацией. Частотные зависимости $\varepsilon'(f)$ и $\tan \delta(f)$, а также температурные кривые $\varepsilon'(T)$ и $\tan \delta(T)$ указывают на реализацию механизма межфазной поляризации, описываемого моделью Максвелла–Вагнера. Анализ температурной зависимости $\tan \delta$ при различных частотах позволил определить параметры релаксационного процесса: энергия активации составляет 1.64 эВ, характерное время релаксации — 1.06×10^{-16} с, что характерно для процессов ионной миграции на границах аморфной и кристаллической фаз. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания катализатора кристаллизации Na_2SiF_6 показала, что уменьшение его концентрации с 7 до 3% приводит к снижению ε' в области низких частот почти на порядок. Это подтверждает ключевую роль площади межфазного раздела в формировании поляризационного отклика материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке Республики Армения в рамках базового финансирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **M.N. Rahaman.** Ceramic Processing and Sintering. CRC Press, 2003.
2. **R.E. Newnham.** Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure. Oxford University Press, 2005.
3. **R.K. Pandey, S. K. Sharma, S. K. Singh.** J. Mater. Sci. Mater. Electron., **30**, 1051 (2019).
4. **M.L.F. Nascimento, J.C. de Almeida, R.M. Nascimento, A.C. Lima.** Ceram. Int., **44**, 7385 (2018).
5. **S. Rada, M. Culea, T. Rusu.** J. European Ceramic Society, **27**, 3926 (2007).
6. **A. De Pablos Martin, G. Gorni.** Crystals, **11**, 1084 (2021).
7. **S.G. Petrosyan, L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan.** Glass and Ceramics, **80**, 429 (2024).
8. **N. Rastgoo, F.D. Haghighi, M.H. Sabzevar, S. Mollazadeh Beidokhti.** J. Aust. Ceram. Soc., **60**, 1053 (2024).
9. **H. Zhang, J. Ma, Y. Wang, H. Liu, Y. Wang.** J. Non-Crystalline Solids, **561**, Art. No. 120770 (2021).
10. **Z. Liu, H. Yang, W. Xia, S. Li, K. Song, X. Xu, H. Li, B. Zhang.** Ceramics International., **49**, 19242 (2023).
11. **A. Hamzawy, F.M. Ezz-Eldin, F.H. ElBatal.** Ceramics International, **27**, 3923 (2021).
12. **X. Liu, Y. Zhang, H. Zhu, J. Zhang, Y. Zhu, X. Zhu, Y. Zhou, S. Liu.** Materials. **14**, 6052 (2021).
13. **Y. Zhang, Y. Yu, X. Tang, X. Wang, J. Yu, Q. Zhang, W. Jiang, X. Chen, S. Zhao, X. Liu.** Scientific Reports, **13**, 879 (2023).
14. **S. Scherbak, I. Reshetov, V. Zhurikhina, A. Lipovski.** J. American Ceramic Society, **107**, 5569 (2024).
15. **E. Barsoukov, J.R. Macdonald.** Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Wiley, New Jersey, 2005.
16. **L. Grigoryan, P. Petrosyan, L. Asryan, N. Knyazyan, S. Petrosyan.** Ceramics-Silikaty, **68**, 360 (2024).
17. **L. Grigoryan, P. Petrosyan.** J. Contemp. Phys., **59**, 203 (2024).

TEMPERATURE–FREQUENCY DEPENDENCE OF DIELECTRIC PROPERTIES OF PERLITE-BASED NANOCRYSTALLINE GLASS-CERAMICS

L.N. GRIGORYAN, P.G. PETROSYAN, A.A. MURADYAN

The dielectric properties of nanocrystalline glass-ceramics based on perlite were investigated in the frequency range of 100 to 1×10^6 Hz and temperatures from 25 to 350°C. Relaxation peaks were observed in the temperature dependencies of the dielectric permittivity and dielectric loss, shifting toward higher temperatures with increasing frequency, which enabled the determination of the activation energy of the relaxation process. The frequency dependence of the temperature coefficient of dielectric permittivity further confirms the relaxation nature of the observed phenomenon. The obtained results are consistent with the Maxwell–Wagner interfacial polarization model, indicating the heterogeneous structure of the material.