

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2026.8.2>

УДК: 539.21

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) И ЕГО ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

В.С. Захвалинский¹, Т.Б. Никуличева¹, И.С. Никулин¹,
В.В. Вязьмин¹, А.В. Маширов², Д.Н. Милостной¹

¹ Белгородский Государственный Национальный Исследовательский Университет,
308015, Белгород, ул. Победы, д. 85

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11, корп. 7

Статья поступила в редакцию 9 июня 2026 г.

Аннотация. Работа посвящена комплексному исследованию структурных и электрофизических свойств цитрогипса – многотоннажного побочного продукта биохимического производства лимонной кислоты. Компактные образцы для испытаний были получены методом холодного изостатического прессования. Методами рентгенофлуоресцентного и рентгеновского порошкового дифракционного анализов определен химический и фазовый состав исследуемого техногенного сырья. С помощью растровой электронной микроскопии и газовой адсорбции исследованы морфология поверхности и ее текстурные характеристики. Методом широкополосной импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 200 Гц до 5 МГц изучена температурная зависимость удельной электропроводности образцов в условиях глубокого высокого вакуума (10^{-3} мм рт. ст.) при температурах 250 К и 300 К. Установлено, что при 300 К в высокочастотной области от 330 кГц до 5 МГц годограф комплексного импеданса полностью определяется вкладом межзеренных границ. Наличие двух релаксационных участков на годографе обусловлено

бимодальным характером дифференциального распределения частиц по размерам ~ 80 и ~ 500 мкм, что строго подтверждается данными лазерной дифрактометрии. Понижение температуры до 250 К приводит к трансформации профиля импеданса в низкочастотной области от 600 Гц до 1.1 кГц с появлением линейного диффузионного вклада, переходящего в дугу объемного переноса, который успешно описывается эквивалентной схемой с параллельным соединением сопротивления R_g и емкостного параметра C_g объема зерна. Выявленные особенности электропереноса обосновывают потенциал использования модифицированных цитрогипсовых матриц в качестве функциональных диэлектрических сред для элементной базы твердотельной электроники.

Ключевые слова: дигидрат сульфата кальция, цитрогипс, утилизация техногенных отходов, импедансная спектроскопия, межзеренные границы, годограф Найквиста, эквивалентная схема замещения.

Финансирование: Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания по созданию новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей в рамках национального проекта «Наука и университеты». Тема исследования: «Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов использования переработанных продуктов» (номер гранта FZWG-2024-0001).

Автор для переписки: Захвалинский Василий Сергеевич,
zakhvalinskii@bsuedu.ru

Введение

Современный этап развития элементной базы твердотельной электроники диктует необходимость активного вовлечения в производство экологически безопасных материалов, ресурсосберегающих технологических процессов, а также вторичной переработки промышленных отходов [1]. В данном контексте значительным научно-практическим потенциалом обладает цитрогипс – многотоннажный побочный продукт биохимического синтеза лимонной кислоты. В настоящее время это техногенное сырье успешно утилизируется преимущественно в индустрии строительных отделочных материалов. Однако уникальный комплекс физико-химических свойств дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) открывает широкие перспективы для его нетрадиционного использования в качестве функционального поликристаллического каркаса для сенсорных устройств контроля состояния окружающей среды.

Ранее в серии наших работ была экспериментально обоснована возможность конструирования эффективных резистивных датчиков влажности воздуха на основе композитов, модифицированных цитрогипсовыми матрицами [2, 3]. Специфика архитектуры, топология межфазных границ и базовый принцип работы данных сенсорных элементов детально изложены в наших предыдущих публикациях и защищены патентами на изобретения и полезные модели [2-5].

Тем не менее, дальнейшее масштабирование применения указанных техногенных материалов и направленное улучшение метрологических характеристик газовых сенсоров требуют глубокого и прецизионного понимания фундаментальных механизмов переноса заряда внутри гетерогенной структуры. Поскольку в атмосферных условиях электрофизический отклик сильно замаскирован поверхностной сорбцией молекул воды, в настоящей работе для выявления истинной природы носителей заряда и релаксационных процессов были полностью исключены внешние флуктуации влажности. Целью данного исследования является комплексный анализ температурных и частотных зависимостей удельной электропроводности безводных прессованных матриц

цитрогипса методом широкополосной импедансной спектроскопии в условиях высокого вакуума.

1. Объекты исследования и методика эксперимента

Исходным объектом исследования являлся цитрогипс, полученный в качестве многотоннажного побочного продукта биохимического синтеза лимонной кислоты (г. Белгород, Россия).

Элементный оксидный состав исходного сырья определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на последовательном волнодисперсионном спектрометре ARL 9900 (Thermo Scientific, США), оснащённом рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом. Согласно полученным экспериментальным данным (табл. 1), исследуемый образец преимущественно состоит из оксидов CaO и SO_3 , суммарная доля которых составляет около 98,83 массовых процентов. Полученный оксидный профиль подтверждает высокую степень чистоты техногенного материала: совокупная доля сопутствующих минорных примесей (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO и прочих микрокомпонентов) не превышает 1,2 массовых процентов. Это позволяет охарактеризовать исследуемый цитрогипс как высокочистую фазу сульфата кальция, пригодную для формирования стабильных диэлектрических матриц.

Таблица 1. Элементный состав исследуемого цитрогипса по данным рентгенофлуоресцентного анализа (XRF).

Компонент / Оксид	Концентрация, массовый процент
Основные компоненты	
$\text{SO}_3 + \text{CaO}$	98,83
Минорные примеси	
SiO_2	0,54
$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$	0,15
Al_2O_3	0,13
Прочие оксиды (SrO , P_2O_5 , MgO , Na_2O , K_2O)*	0,35
Итого	100,00

*Примечание: суммарное содержание сопутствующих микропримесей.

Текстурные характеристики и параметры пористой структуры прессованного техногенного дигидрата сульфата кальция были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. На рис. 1 представлено дифференциальное распределение объема пор по размерам, рассчитанное в рамках классической модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН). Полученная зависимость обнаруживает ярко выраженный бимодальный характер мезопористости цитрогипсовой матрицы. Основной объем пор локализован в наноразмерном диапазоне с максимумами распределения в районах ~ 2.2 нм и ~ 4.0 нм, в то время как вклад крупных пор (диаметром более 50-100 нм) в общую удельную пористость материала незначителен.

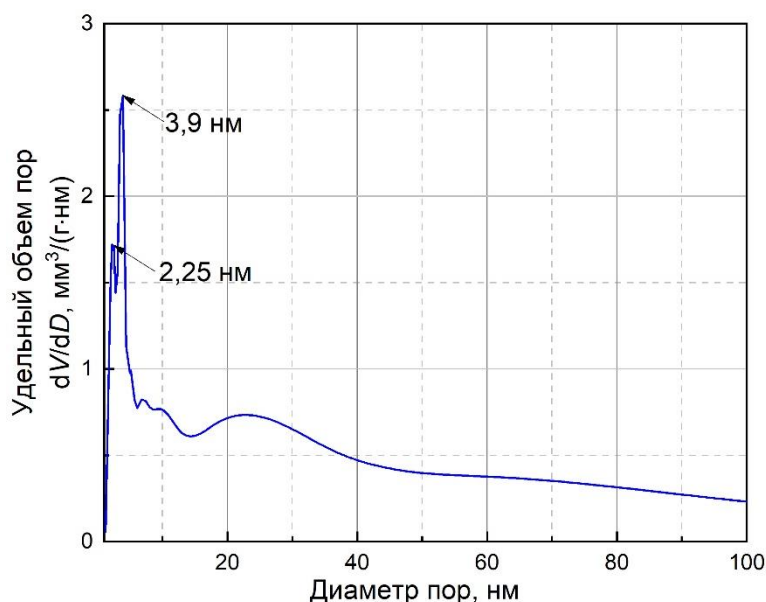


Рис. 1. Распределение пор по размерам кристаллов цитрогипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Исследование морфологии поверхности и микроструктуры частиц цитрогипса выполняли с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA3 LMU (Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 (Oxford Instruments, Великобритания).

Микроскопический анализ (РЭМ) исходного порошка подтверждает сложную поликристаллическую морфологию техногенного сырья, представленного преимущественно пластинчатыми кристаллами неправильной геометрической формы с сильно развитым шероховатым микрорельефом

поверхности (рис. 2). Наличие многочисленных структурных дефектов, трещин и ступеней скола на гранях кристаллов напрямую коррелирует с результатами низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Это подтверждает формирование специфической развитой пористой архитектуры материала с доминирующим вкладом мезопор, выступающих в роли диффузионных барьеров при последующем прессовании функциональных диэлектрических матриц.

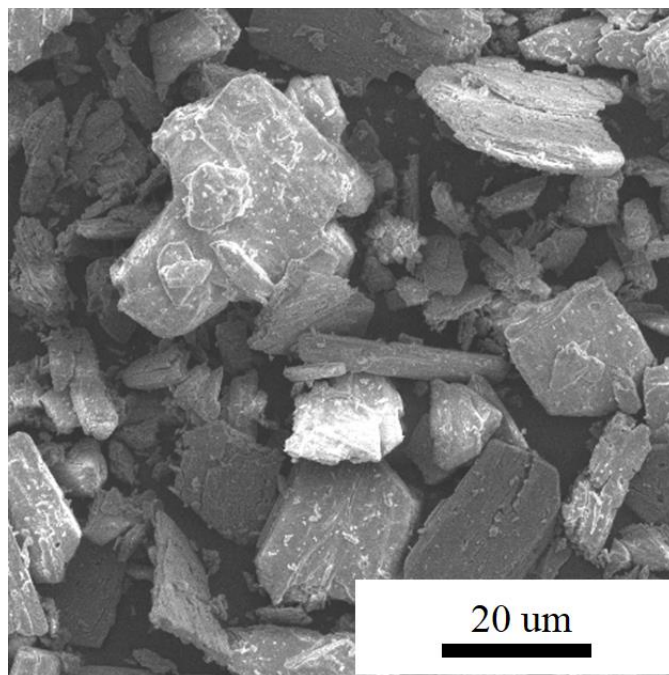


Рис. 2. Морфология поверхности исходных частиц цитрогипса.

Гранулометрический анализ, выполненный методом лазерной дифрактометрии, также указывает на бимодальный характер распределения частиц цитрогипса по размерам. На дифференциальной кривой фиксируются два выраженных максимума: первый, доминирующий фракционный пик локализован в районе ~ 80 мкм, в то время как второй, описывающий крупнодисперсную фракцию, регистрируется на отметке ~ 500 мкм.

Рентгеноструктурный анализ (РФА) образцов выполняли на автоматическом дифрактометре Rigaku SmartLab (Япония) в геометрии Брэгга-Брентано с использованием фильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 60 кВ и токе трубки 60 мА. Запись дифракционных

спектров осуществляли в интервале углов $2\theta = 5-60^\circ$ с шагом сканирования 0.05° и временем экспозиции 20 с в точке.

Согласно полученным результатам полнопрофильного рентгенофазового анализа (рис. 3), исходное техногенное сырье представляет собой гетерофазную систему. Основная часть интенсивных рефлексов (плоскости (020), (040), (022)) соответствует моноклинной модификации дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), однако на дифрактограмме также четко идентифицируются сопутствующие отражения ((200), (020), (220) полугидратной фазы бассанита ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). Наличие следовых количеств полугидрата обусловлено локальной термической дегидратацией сырья в ходе его предварительной промышленной сушки на биохимическом комбинате.

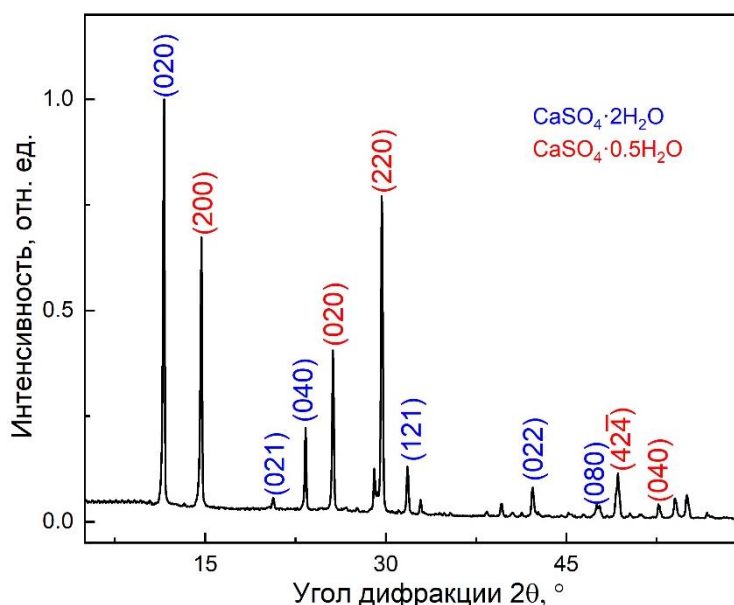


Рис. 3. Дифрактограмма для исходного цитрогипса.

Для формирования экспериментальных образцов цитрогипс предварительно подвергали механической и химической очистке. На первом этапе навеску исходного цитрогипса массой 100 г фракционировали путем сухого просеивания через сито с каноническим размером ячейки 100 мкм. Далее порошковую фракцию подвергали гидрохимической обработке: навеску массой 10 г растворяли в 250 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Сформировавшийся нерастворимый остаток отделяли методом

вакуумной фильтрации, после чего сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 2 часов до полного удаления избыточной влаги.

Полученный очищенный мелкодисперсный порошок уплотняли методом холодного изостатического прессования на автоматизированной установке фирмы EPSI. Для этого навеску материала помещали в специализированную эластичную силиконовую пресс-форму и подвергали всестороннему гидростатическому сжатию под давлением 180 МПа. Время выдержки матрицы при максимальном давлении составляло 120 с.

На финальном этапе полученные объемные заготовки доводили до целевых геометрических размеров ($7,2 \times 9,2 \times 2,2$ мм) методом прецизионного механического шлифования. Готовые монолитные образцы прямоугольной геометрии использовали для последующей аттестации фазового состава и прецизионных диэлектрических измерений методом широкополосной комплексной импедансной спектроскопии.

Результаты полнопрофильного анализа кристаллической структуры прессованного дигидрата сульфата кальция по методу Ритвельда представлены на рис. 4. Математическое моделирование дифракционного профиля, выполненное в программном комплексе MAUD, продемонстрировало высокую степень сходимости экспериментальных и расчетных данных. Качество структурной аппроксимации подтверждается низкими значениями критериев достоверности: взвешенный профильный фактор $R_{wp} = 16,4$ %, Брэгговский фактор $R_{Bragg} = 5,3$ %, показатель адекватности модели $G_{of} = 1,28$.

Наблюдаемое аномальное перераспределение интенсивностей дифракционных отражений, в частности, резкое усиление пиков от кристаллографических плоскостей (020) и (021) относительно эталонных значений, обусловлено выраженным эффектом предпочтительной ориентации кристаллитов (кристаллографической текстурой). Данный эффект индуцирован воздействием экстремального давления уплотнения (180 МПа), которое при прессовании способствует плоскопараллельному выравниванию и механической

переориентации пластинчатых монокристаллических блоков цитрогипса в объеме формируемой диэлектрической матрицы.

Для обеспечения надежного электрического контакта на плоскопараллельные противоположные грани прямоугольных образцов наносили высокопроводящую серебросодержащую пасту. Фиксацию образца и съем электрического сигнала осуществляли с помощью прижимных платиновых измерительных зондов, сопряженных с металлизированными контактными площадками.

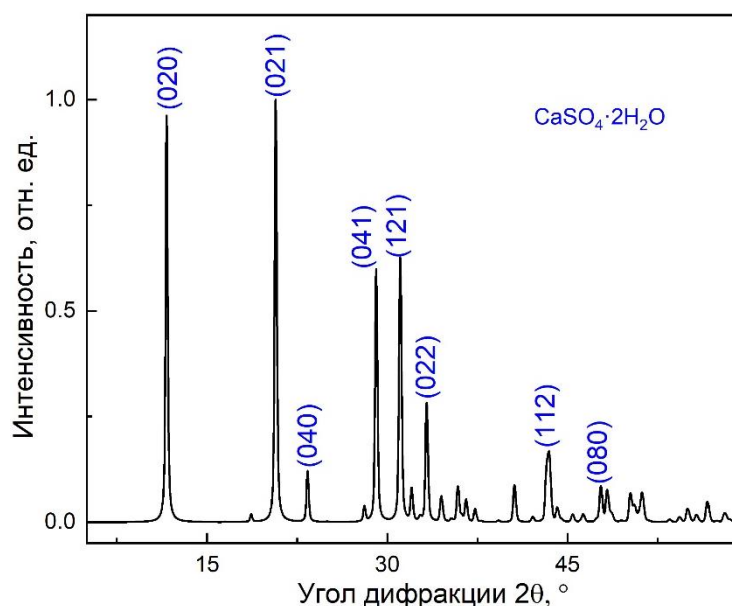


Рис. 4. Дифрактограмма для прессованного дигидрата сульфата кальция.

Электрофизические характеристики материала исследовали методом широкополосной комплексной импедансной спектроскопии, основанным на подаче на измерительную ячейку слабого возмущающего синусоидального сигнала и последующем анализе частотного отклика системы. Экспериментальные зависимости действительной (Z') и мнимой (Z'') компонент комплексного импеданса: $Z = Z' - jZ''$, где j – мнимая единица, регистрировали с помощью автоматического измерителя RLC-параметров АКТАКОМ АМ-3026 в частотном диапазоне 200 Гц – 5 МГц при амплитуде переменного сигнала 1 В.

Для выявления истинной природы носителей заряда и исключения маскирующего влияния сорбированных паров атмосферной влаги измерительную ячейку размещали внутри автоматизированного вакуумного

криостата Janis (США). Эксперимент выполняли в условиях высокого вакуума (10^{-3} мм рт. ст.) в изотермических режимах при фиксированных температурах 250 К и 300 К. Мониторинг стабильности климатических параметров в помещении лаборатории параллельно осуществляли с помощью цифрового термогигрометра АКТАКОМ АТЕ-5035.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Интерпретация экспериментальных данных широкополосной импедансной спектроскопии сопряжена с задачей выбора физически обоснованной эквивалентной электрической схемы. Поскольку исследуемая твердотельная ячейка представляет собой систему с неизвестным пространственным распределением активных и емкостных элементов, анализ частотных спектров требует разделения объемных, межграничных (кристаллит/граница) и приэлектродных процессов. Физическим ключом к деконволюции этих вкладов выступает исследование температурных зависимостей импеданса.

В условиях высокого вакуума, обеспечивающего удаление капиллярной и адсорбированной влаги из порового и межзеренного пространства, принципиально меняется природа свободных носителей заряда в матрице дигидрата сульфата кальция, в результате чего установлено, что спектры импеданса, полученные в вакууме в отсутствие воды, адсорбированной порами образца, существенно отличаются от наблюдавшихся в наших ранних работах. В этих работах мы исследовали возможности применения цитрогипса в качестве перспективного материала датчиков влажности воздуха [2-5]. Как ранее было установлено в [5] на вид спектра импеданса в керамическом материале влияет размер зерна и температура. Поскольку геометрические факторы, элементный состав, пористость и бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 1-4, табл. 1) оставались неизменными, ключевыми факторами трансформации профиля годографа импеданса выступают десорбция влаги и варьирование температуры (250 К и 300 К).

На рис. 5 представлен годограф комплексного импеданса (диаграмма Найквиста) образца дигидрата сульфата кальция, полученный в условиях вакуума при температуре $T = 300$ К. Из-за десорбции влаги матрица материала демонстрирует высокое омическое сопротивление, что привело к разделению частотного спектра на несколько выраженных зон.

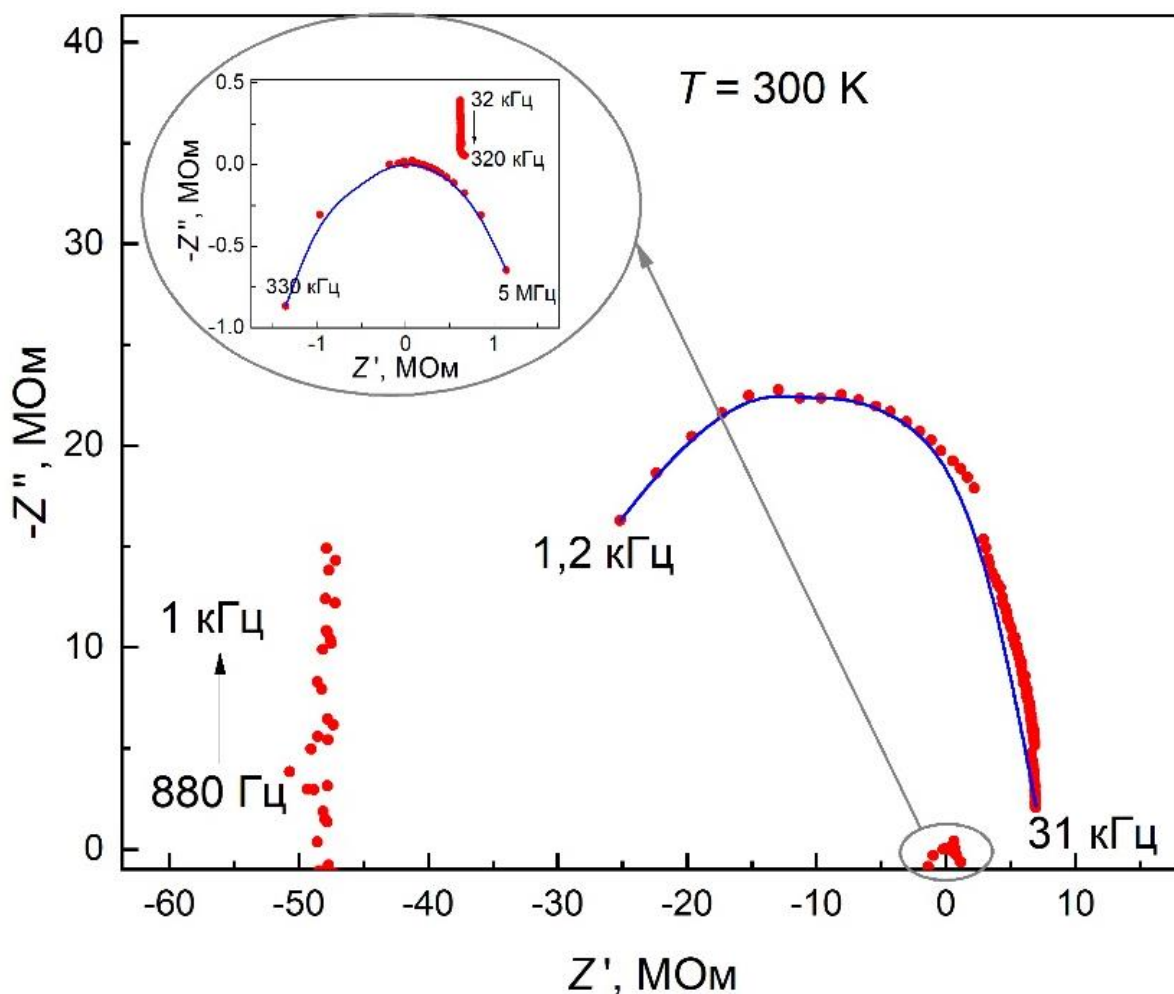


Рис. 5. Спектр импеданса образца дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полученный в вакууме при температуре $T = 300$ К.

В области низких частот (880 Гц – 1,0 кГц) экспериментальный отклик имеет вид вертикальной прямой, расположенной в отрицательной области действительной части импеданса (вблизи $Z' \approx -50$ МОм), что находит отражение в резком спаде частотных зависимостей компонентов импеданса (рис. 6). Данный экстремальный сдвиг является следствием инструментального артефакта измерительной ячейки на нижнем частотном пределе, детально

описанного для сверхвысокоомных диэлектрических матриц в методических работах [6, 7].

В диапазоне частот от 1.2 до 31 кГц годограф формирует классическую релаксационную дугу полусферической формы, которая полностью определяется электропереносом на межзеренных границах текстурированной матрицы.

При переходе в высокочастотную область (330 кГц – 5 МГц, см. вставку на рис. 5) годограф демонстрирует еще одну релаксационную область меньшего радиуса, которая частично пересекает ось ординат и уходит в область отрицательных значений Z' . Этот высокочастотный дрейф обусловлен вкладом паразитной индуктивности подводящих коаксиальных кабелей вакуумного криостата на фоне падения собственного эквивалентного сопротивления образца, что сопряжено с классическими ограничениями измерительных трактов на мегагерцевых частотах [8, 9].

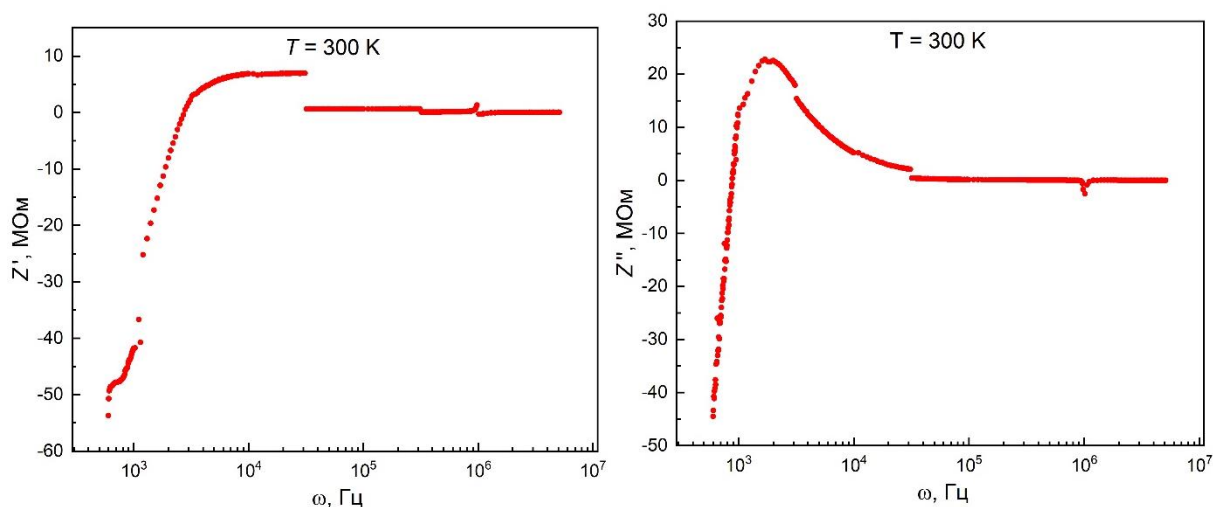


Рис. 6. Частотные зависимости действительной Z' и мнимой Z'' компонент комплексного импеданса образца дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полученные при температуре 300 К в вакууме.

С ростом температуры до 300 К происходит термоактивационное усиление ионной проводимости материала. На межфазных границах «электрод/ионный проводник» формируется двойной электрический слой (ДЭС). В предположении идентичной природы и геометрии обоих приэлектродных контактов,

ДЭС моделируется емкостным элементом C_{dl} (рисунок 7), включенным последовательно с омическим сопротивлением исследуемой матрицы.

С другой стороны, высокочастотная дуга годографа комплексного импеданса в интервале частот 1,2 – 31 кГц обусловлена вкладом межзеренных границ. Этот участок характеризуется закономерным уменьшением мнимой компоненты Z'' на фоне роста действительной составляющей Z' при снижении частоты. Для адекватного математического описания всей совокупности выявленных процессов (как межграничной релаксации, так и приэлектродного блокирования) была разработана единая эквивалентная электрическая схема (рисунок 7). Она включает в себя параллельную ячейку $R_{gb} \parallel C_{gb}$, отвечающую за перенос заряда через границы кристаллитов, и последовательно соединенную с ней емкость двойного слоя C_{dl} .

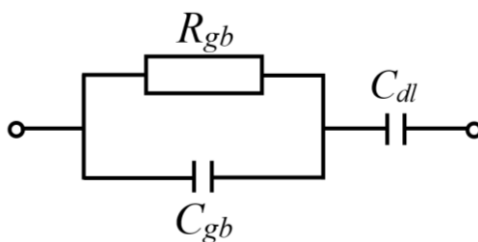


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема, использованная для аппроксимации годографа комплексного импеданса цитрогипса при температуре 300 К:

R_{gb} и C_{gb} – активное сопротивление и емкость межзеренных границ;

C_{dl} – емкость двойного электрического слоя на границе раздела электрод/образец.

При понижении температуры до 250 К характер годографа комплексного импеданса претерпевает качественную трансформацию (рис. 8). В низкочастотной области (600 Гц – 1,1 кГц) экспериментальный трек вырождается в протяженную наклонную прямую, уходящую в область аномальных отрицательных значений действительной части Z' (до -120 МОм). Данная эволюция спектра строго коррелирует с частотными зависимостями компонентов $Z'(\omega)$ и $Z''(\omega)$ (рис. 9). Как и при комнатной температуре, этот экстремальный низкочастотный сдвиг носит приборный характер и обусловлен критическим ростом омического сопротивления матрицы при

охлаждении, что приводит к фазовому искажению сигнала на нижнем частотном пределе измерений.

В то же время, наклон этой линии указывает на появление выраженного линейного диффузионного вклада в электроперенос. С ростом частоты (1,2 – 31 кГц) годограф переходит в дугу межзеренного переноса, которая в высокочастотной области (см. вставку на рис. 8) замыкается дугой объемного переноса зерен. Этот высокочастотный участок успешно описывается эквивалентной схемой с параллельным соединением сопротивления (R_g) и емкостного параметра (C_g) объема зерна, демонстрируя классическое разделение объемного и межграницного откликов, характерное для поликристаллических диэлектрических сред.

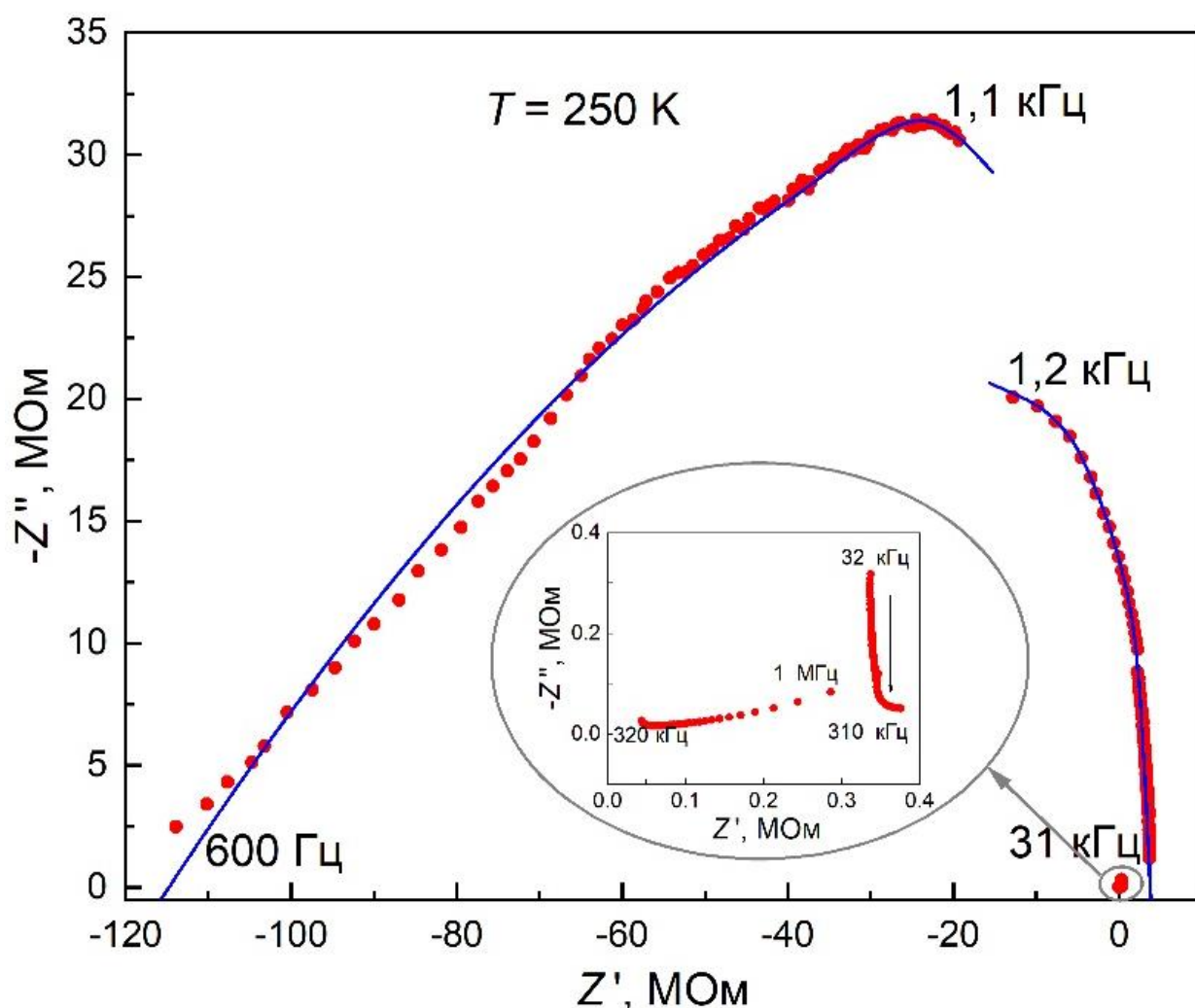


Рис. 8. Спектр импеданса образца дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) полученный в вакууме при температуре $T = 250 \text{ K}$.

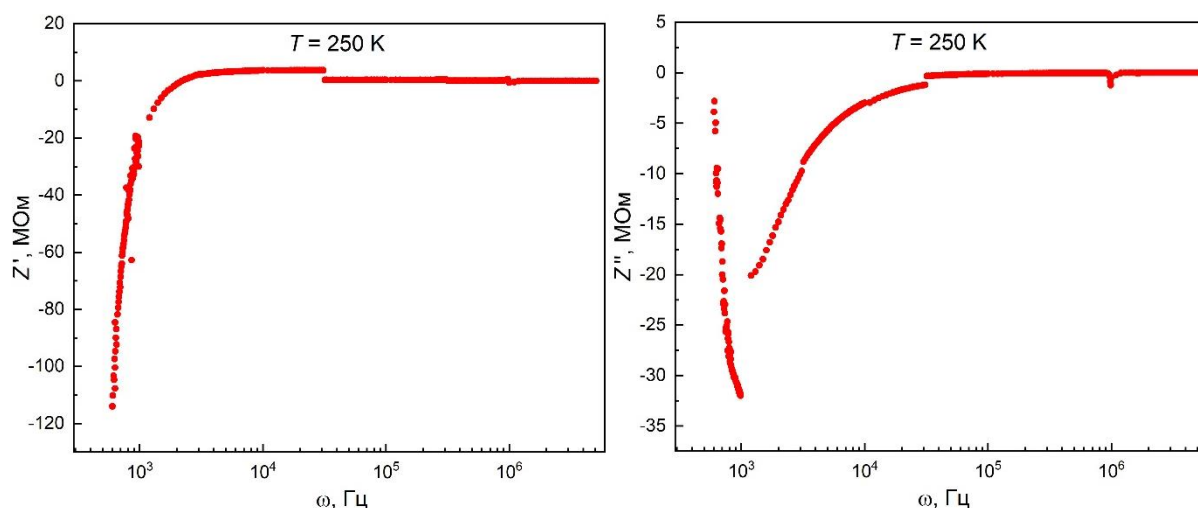


Рис. 9. Частотные зависимости действительной Z' и мнимой Z'' компонент комплексного импеданса образца дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полученные при температуре 250K в вакууме.

Особого внимания требует сравнительный анализ высокочастотных участков спектров, представленных на вставках к рис. 5 (300 K) и рис. 8 (250 K).

При температуре 300 K в диапазоне частот от 1,2 до 310 кГц профиль годографа (рис. 5) определяется релаксационными процессами на межзеренных границах. Наличие на этом участке двух перекрывающихся дуг обусловлено бимодальным характером распределения частиц цитрогипса по размерам (с доминирующими фракциями ~ 80 и ~ 500 мкм), что строго подтверждается данными лазерной дифрактометрии. Эквивалентное моделирование данного интервала требует введения двух последовательных RC -цепочек, отвечающих за перенос заряда через границы зерен разной дисперсности. При дальнейшем росте частоты (330 кГц – 5 МГц) годограф уходит в область аппаратного индуктивного сдвига, вызванного геометрией кабелей криостата.

Понижение температуры до 250 K принципиально меняет физическую картину в высокочастотной области (320 кГц – 1 МГц, см. вставку на рисунке 8). За счет термоактивационного «вымораживания» объемной проводимости дигидрата сульфата кальция, сопротивление тела зерна существенно возрастает. Это позволило экспериментально разрешить отклик самого кристаллического объема (матрицы). На вставке к рис. 8 в мегагерцевом диапазоне четко идентифицируется дуга объемного переноса, выходящая из начала координат,

которая успешно аппроксимируется параллельной ячейкой из активного сопротивления зерна R_g и его емкости C_g .

В свою очередь, медленные приэлектродные процессы ионного блокирования с формированием двойного электрического слоя и сопутствующей диффузией смещаются при охлаждении в низкочастотную область (600 Гц – 1,1 кГц), где спектр приобретает вид наклонной диффузионной линии (рисунок 8) и может быть описан элементом Варбурга W или элементом постоянной фазы CPE .

Для извлечения численных параметров релаксационных процессов использовались специализированные геометрические и экстракционные алгоритмы. В соответствии с подходом [10], если N измеренных экспериментально точек с координатами (Z_i', Z_i'') принадлежат депрессированной полуокружности комплексного импеданса с радиусом R и центром в точке (a, b) , то параметр распределения времен релаксации α и среднее время релаксации τ вычисляются по формулам:

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \arccos \frac{b}{R}, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{\left(\frac{R_0 - R_\infty}{Z_c - R_\infty} - 1 \right)^{\frac{1}{\alpha}}}{\omega_c}. \quad (2)$$

где ω_c – круговая частота, соответствующая вершине дуги годографа.

Далее, согласно алгоритму экстракции параметров [11], на основе координат вершины годографа (Z_c' , Z_c'') рассчитываются высокочастотное R_∞ и низкочастотное R_0 предельные сопротивления, а также эквивалентная емкость C :

$$R_\infty = Z_c' + \frac{Z_c''}{\tan \frac{\alpha\pi}{4}}, \quad (3)$$

$$R_0 = Z_c' - \frac{Z_c''}{\tan \frac{\alpha\pi}{4}}, \quad (4)$$

$$C = \frac{\tan \frac{\alpha\pi}{4}}{2Z_c''\omega_c^\alpha}. \quad (5)$$

Полный электрический импеданс модели Коула-Коула на угловой частоте ω_i ($i = 1 \div N$) определяется выражением [2]:

$$Z(\omega_i) = Z'(\omega_i) + jZ''(\omega_i) = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{1 + (R_0 - R_\infty)C(j\omega_i)^\alpha}, \quad (6)$$

где аналитические выражения для действительной $Z'(\omega_i)$ и мнимой $Z''(\omega_i)$ составляющих имеют вид [2]:

$$Z'(\omega_i) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty) \left(1 + \omega_i^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2} (R_0 - R_\infty) C \right)}{\left(1 + \omega_i^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2} (R_0 - R_\infty) C \right)^2 + \left(\omega_i^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2} (R_0 - R_\infty) C \right)^2}, \quad (7)$$

$$Z''(\omega_i) = \frac{- \left(\omega_i^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2} (R_0 - R_\infty)^2 C \right)}{\left(1 + \omega_i^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2} (R_0 - R_\infty) C \right)^2 + \left(\omega_i^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2} (R_0 - R_\infty) C \right)^2}. \quad (8)$$

Анализ извлеченных параметров модели Коула-Коула (табл. 2) позволяет количественно охарактеризовать динамику электропереноса в исследуемой системе при изменении температуры.

Таблица 2. Электрофизические параметры релаксационных процессов в дегидратированном цитрогипсе, рассчитанные по модели Коула-Коула.

Частотный диапазон	T , К	R_0 , МОм	C , Ф	τ , с	α
Низкочастотный (0.6 – 1.1 кГц)	250	1,7	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,95
	300	1,6	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,98
Среднечастотный (1.2 – 31 кГц)	250	0,4	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,99
	300	0,3	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,98

Значения фактора неоднородности α во всех исследованных диапазонах близки к единице (0,95 ... 0,99). Это указывает на монодисперсный характер распределения времен релаксации внутри каждого конкретного физического процесса, несмотря на общую бимодальность исходного порошка цитрогипса.

В среднечастотной области (1,2 – 31 кГц), отвечающей за межзеренный перенос, наблюдается закономерное уменьшение сопротивления R_0 с 0,4 до 0,3 МОм при росте температуры от 250 до 300 К. Данный тренд носит классический термоактивационный характер и обусловлен увеличением подвижности ионных носителей заряда. Сопутствующее изменение времени релаксации τ (от $7,3 \cdot 10^{-5}$ до $9,1 \cdot 10^{-5}$ с) и стабильность межграницной емкости $C \sim 10^{-6}$ Ф подтверждают, что пространственная геометрия проводящих путей на границах кристаллитов остается неизменной, а трансформация спектра вызвана исключительно кинетикой носителей.

В низкочастотной области (0.6 – 1.1 кГц) омическое сопротивление R_0 (1.6 – 1.7 МОм) значительно превышает межзеренный вклад, что строго подтверждает барьерный (блокирующий) характер приэлектродных процессов. Высокие значения эквивалентной емкости C порядка $1,5 \cdot 10^{-6}$ Ф типичны для емкости двойного электрического слоя, формирующегося на межфазной границе раздела металлического электрода и ионного проводника. Незначительная температурная зависимость параметров в этом диапазоне указывает на то, что в условиях высокого вакуума и отсутствия сольватных оболочек (свободной воды) транспорт ионов к электродам лимитирован статической геометрией поровых каналов спрессованной матрицы.

Заключение

В настоящей работе проведено комплексное исследование структурно-морфологических и электрофизических свойств компактных образцов техногенного цитрогипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных методом холодного изостатического прессования. На основании полученных результатов можно сформулировать следующие основные выводы:

1) Впервые методами широкополосной импедансной спектроскопии в условиях высокого вакуума 10^{-3} мм рт. ст. исследован истинный электрофизический отклик дегидратированной матрицы дигидрата сульфата кальция при температурах 250 К и 300 К, полностью изолированный от маскирующего влияния капиллярной и адсорбированной влаги порового пространства.

2) Установлено, что при комнатной температуре (300 К) частотный спектр импеданса в интервале 1,2 – 31 кГц полностью определяется процессами ионного переноса на межзеренных границах текстурированной матрицы. Обнаруженное наложение двух релаксационных дуг в среднечастотной области физически обусловлено бимодальным распределением частиц цитрогипса по размерам (~ 80 и ~ 500 мкм), подтвержденным лазерной дифрактометрией.

3) Понижение температуры до 250 К приводит к вымораживанию объемной проводимости материала, что позволило экспериментально разрешить и разделить вклады от переноса заряда внутри тела зерна (мегагерцевый диапазон) и межграничной диффузии ионов (низкочастотный интервал).

4) Предложена и верифицирована единая физически обоснованная эквивалентная электрическая схема, а с привлечением экстракционных алгоритмов модели Коула-Коула количественно рассчитаны ключевые параметры системы (активные сопротивления, емкости и времена релаксации объемных и приграничных фаз). Высокие значения фактора α (0,95 ... 0,99) подтверждают монодисперсность распределения времен релаксации в рамках каждого типа транспорта.

Полученные фундаментальные данные о механизмах электропереноса и диэлектрического отклика сухой матрицы доказывают высокий потенциал использования модифицированных цитрогипсовых сред в качестве функциональных диэлектрических слоев и изолирующих подложек для элементной базы твердотельной электроники.

Финансирование: Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания по созданию новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей в рамках национального проекта «Наука и университеты». Тема исследования: «Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов использования переработанных продуктов» (номер гранта FZWG-2024-0001).

Литература

1. Zhang K., Schnoor J.L., Zeng E.Y. E-waste recycling: where does it go from here? // Environmental science & technology. – 2012. – Т. 46. – №. 20. – С. 10861-10867. <https://doi.org/10.1021/es303166s>
2. Nikulicheva T.B. et al. Using citric acid production waste as a new material for an air humidity sensor // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2025. – Т. 22. – №. 15. – С. 15273-15288. <https://doi.org/10.1007/s13762-025-06623-x>
3. Nikulicheva T.B. et al. The possibility of practical application of citrogypsum in engineering // Technical Physics. – 2024. – Т. 69. – №. 5. – С. 1307-1315. <https://doi.org/10.1134/S1063784224040297>
4. Nikulin Ivan Sergeevich (RU), Nikulicheva Tatiana Borisovna (RU), Zakhvalinskii Vasilii Sergeevich (RU), Piliuk Evgenii Aleksandrovich (RU), Mishunin Maksim Vadimovich (RU), Patent for the invention of an air humidity sensor, RU 2 809 808 C1, Priority of the invention May 12, 2023.

5. Nikulicheva Tatiana Borisovna (RU), Zakhvalinskii Vasilii Sergeevich (RU), Nikulin Ivan Sergeevich (RU), Vitaly Vladimirovich Vyazmin, (RU), Resistive humidity control sensor, Utility Model Patent No. 234420, Priority of the utility model April 08, 2025.
6. Boukamp B.A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances // Solid state ionics. – 2004. – Т. 169. – №. 1-4. – С. 65-73. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.07.002>
7. Battistel A. et al. Analysis and mitigation of the artefacts in electrochemical impedance spectroscopy due to three-electrode geometry // Electrochimica Acta. – 2014. – Т. 135. – С. 133-138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.011>
8. Импедансная спектроскопия: теория и применение : учеб. пособие / Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С.; под общ. ред. Буяновой Е.С.; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд. Урал. ун-та, 2017. – 156 с.
9. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. 2nd ed. A. John Wiley & Sons, Inc., Publication, USA (2005). 583 p.
10. Zhao H., Xiao X., Sun Q. Identifying Electric Shock in the Human Body via α Dispersion // IEEE Transactions on Power Delivery. – 2017. – Т. 33. – №. 3. – С. 1107-1114. <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2017.2766169>
11. Simić M., Jeoti V., Stojanović G.M. Parameter extraction of the Cole-impedance model for in-situ monitoring of electrochemical sources // Journal of Energy Storage. – 2024. – Т. 77. – С. 109895. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109895>

Для цитирования:

Захвалинский В.С., Никуличева Т.Б., Никулин И.С., Вязьмин В.В., Маширов А.В., Милостной Д.Н. Исследование электропроводности дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и его перспективы применения в электронике // Журнал радиоэлектроники. – 2026. – №. 8. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2026.8.2>