

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СПОСОБОВ СИНТЕЗА ТИТАНАТОВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ И ДОПИРОВАНИЯ ИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2018 г. В.В. Черепов, А.Н. Кропачев, О.Н. Будин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 15.11.17 г., доработана 10.02.18 г., подписана в печать 19.02.18 г.

Представлен обзор способов получения титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами. Освещены результаты научных исследований авторов из разных стран, связанных с изучением влияния допирования титанатов структуры перовскита редкоземельными элементами на их электромагнитные свойства. Содержание работы также включает в себя сведения о применении титанатов перовскитоподобной структуры в различных отраслях промышленности. На примере титаната бария (BaTiO_3) проведен сравнительный анализ некоторых морфологических свойств (крупность частиц, структура) и электромагнитных характеристик (диэлектрическая проницаемость, температура Кюри, модуль продольных колебаний (d_{33})) порошков, полученных (и допированных) разными методами. Описаны методики получения BaTiO_3 различными способами – сольвотермическим, гидротермальным, золь-гель методом, химическим осаждением и твердофазным спеканием. Представлены результаты исследований влияния изменения технологических параметров (температура, pH, состав исходной смеси материалов и концентрация реагентов) на фазу, морфологию и скорость образования частиц BaTiO_3 при гидротермальном синтезе (с использованием в качестве исходных материалов BaCl_2 , TiCl_4 и NaOH). Также в работе приведены результаты экспериментов по изучению влияния мощности микроволнового излучения при твердофазном спекании BaCO_3 и TiO_2 на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики BaTiO_3 . В результате анализа способов получения BaTiO_3 и допирования его редкоземельными элементами установлено, что в настоящее время к наиболее перспективным технологиям получения материалов перовскитоподобной структуры с заданными свойствами можно отнести гидротермальный способ и твердофазное спекание, в том числе с применением СВЧ-излучения.

Ключевые слова: титанаты, перовскит, перовскитоподобная структура, синтез, методы синтеза, допирование, мелкодисперсные порошки, наноматериалы, наночастицы.

Черепов В.В. – аспирант кафедры цветных металлов и золота (ЦМЗ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: tcherepovv@gmail.com.

Кропачев А.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЦМЗ НИТУ «МИСиС». E-mail: kan@misis.ru.

Будин О.Н. – аспирант кафедры ЦМЗ НИТУ «МИСиС». E-mail: o.n.budin@gmail.com.

Для цитирования: Черепов В.В., Кропачев А.Н., Будин О.Н. Перспективы развития способов синтеза титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 31–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-31-41.

Cherepov V.V., Kropachev A.N., Budin O.N.

Prospects for the development of methods for synthesizing perovskite structure titanates and doping them with rare-earth elements

The paper presents an overview of methods for obtaining perovskite structure titanates and doping them with rare-earth elements. The results of scientific research conducted by authors from different countries related to the study of the effect of doping perovskite structure titanates with rare-earth elements on their electromagnetic properties are discussed. The paper also comprises information on the use of perovskite structure titanates in various industries. As exemplified by barium titanate (BaTiO_3), a comparative analysis of some morphological properties (particle size, structure) and electromagnetic characteristics (dielectric constant, Curie temperature, modulus of longitudinal oscillations (d_{33})) of powders obtained (and doped) by different methods is carried out. Techniques for various BaTiO_3 preparation methods such as solvothermic, hydrothermal, sol-gel, chemical deposition, and solid-phase sintering are described. The paper provides the results of studies on the effect of changes in process parameters (temperature, pH, composition of the initial mixture of materials and concentration of reagents) on the phase, morphology and BaTiO_3 particle formation rate in hydrothermal synthesis (using BaCl_2 , TiCl_4 and NaOH as initial materials). In addition, experiments were conducted to study the

effect of microwave radiation power in BaCO_3 and TiO_2 solid-phase sintering on the dielectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics. The analysis of methods for obtaining BaTiO_3 and doping it with rare-earth elements found that at present the hydrothermal method and the method of solid-phase sintering (including with microwave radiation) can be regarded as advanced technologies for obtaining perovskite structure materials with predetermined properties.

Keywords: titanates, perovskite, perovskite structure, synthesis, synthesis methods, doping, fine powders, nanomaterials, nanoparticles.

Cherepov V.V. — Postgraduate, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: tcherepovv@gmail.com.

Kropachev A.N. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: kan@isis.ru.

Budin O.N. — Postgraduate, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: o.n.budin@gmail.com.

Citation: Cherepov V.V., Kropachev A.N., Budin O.N. Prospects for the development of methods for synthesizing perovskite structure titanates and doping them with rare-earth elements. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 31–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-31-41.

Введение

В настоящее время необходимость решения проблем развития и совершенствования технологий, связанных с разработкой новых альтернативных энергетических источников (систем) и энергоносителей, а также защитой человека от комплекса негативных факторов химической, физической и биологической природы, является первоочередной задачей ученых.

Решение таких задач так или иначе подразумевает использование новых конструкционных и композиционных материалов (в том числе керамических и наноструктурированных), а также multifunctional покрытий, обладающих рядом уникальных свойств. Такие материалы и покрытия могут иметь различные кристаллические структуры.

Особый интерес вызывают материалы перовскитной и перовскитоподобной структуры. Их изучение является весьма обширной областью исследований, перспективной для научных открытий [1]. Перовскиты представляют собой одно из наиболее широких и часто встречающихся структурных семейств в химии твердого тела. Структура перовскита позволяет вмещать большое количество катионов и анионов, а также допускать искажения и несоответствия стехиометрии, поэтому соединения, относящиеся к данному классу, характеризуются широким спектром физико-химических свойств [2], что обуславливает их широкое применение в различных областях (отраслях) промышленности.

Благодаря исследованиям известно, что титанаты с перовскитоподобной структурой обладают высокими электромагнитными, каталитическими, оптическими и люминесцентными характери-

стиками, а также химической стойкостью и термостабильностью [3–5].

В настоящей работе выполнен обзор способов получения мелкодисперсных порошков титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами (РЗЭ). Актуальность исследования заключается в сборе обобщающих данных о наработках в этой области с целью формирования методик изучения и получения титанатов структуры перовскита (в частности, титаната европия), а также их допирования РЗЭ, обладающих заданными оптическими и электромагнитными свойствами, обуславливающими их применение в фотовольтаике и радиоспектроскопии.

Области применения титанатов перовскитоподобной структуры

Уникальность электромагнитных свойств титанатов перовскитоподобной структуры заключается в том, что соединения этого класса являются мультиферроиками, т.е. в них одновременно существуют два и более типа «ферро»упорядочения — ферромагнитное, сегнетоэлектрическое и сегнетоэластичное. Частным случаем мультиферроиков являются сегнетомангнетики (или магнитоэлектрики).

Магнитоэлектрические материалы могут найти широкое применение в сенсорной технике, приборах СВЧ-излучения и спинтронике, а также в устройствах хранения информации (в качестве битов можно использовать магнитоэлектрические домены) [6].

Наиболее яркими представителями данного

класса материалов, которые уже нашли практическое применение в электронике, являются титанаты бария (BaTiO_3), стронция (SrTiO_3) и кальция (CaTiO_3). Титанаты кальция и бария используются в качестве диэлектрика в производстве многослойных керамических конденсаторов [7]. Кроме того, BaTiO_3 востребован в качестве материала для пьезокерамических излучателей и пьезоэлектрических микрофонов, может служить основой для твердых растворов в производстве терморезисторов (термисторов) с положительным температурным коэффициентом сопротивления. Также считается потенциальным его использование в термоэлектрических преобразователях энергии [8].

Введение легирующих примесей (La, Sb, Zn, Sn, Ce, Zr и Hf) в титанат бария расширяет его применение, например в электромеханических и электрооптических системах, в качестве пьезоэлектрических детекторов и пьезоэлектрических приводов, а также в микроэлектромеханических системах и устройствах с сегнетоэлектрической оперативной памятью (FeRams) и т.д. [9].

Титанат стронция SrTiO_3 используется как компонент при изготовлении сегнетоэлектрической керамики и как нелинейный диэлектрический материал. Его монокристаллы широко применяются в качестве подложек для выращивания тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников и сегнетоэлектриков. Кроме того, отмечается высокая перспективность использования SrTiO_3 в тонкопленочных конденсаторах [10].

В работе [11] было установлено, что легирование SrTiO_3 донорными редкоземельными элементами (RE) в соответствии с составом $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x\text{TiO}_3$ может преобразовывать его проводимость от изолятора к полупроводниковому типу, особенно при высоких температурах. В результате исследований было изучено RE-легирование титаната стронция, в том числе ионами Gd^{3+} , для получения термоэлектрических материалов n -типа для «сбора» энергии из любых внешних источников (energy harvesting applications).

Исследования [12] показали, что диэлектрическая проницаемость керамики состава $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$, особенно с $x = 0,01$, выше, чем у нелегированного SrTiO_3 , как при низких, так и при комнатных температурах. Керамический материал состава $\text{Sr}_{0,985}\text{Dy}_{0,01}\text{TiO}_3$ обладает высокой диэлектрической проницаемостью: ~ 33500 при 28 К и ~ 9600 при комнатной температуре при умерен-

ном коэффициенте диссипации $\sim 0,02$. Этот факт делает данную керамику более перспективной для применения в конденсаторах по сравнению с SrTiO_3 .

В то же время показатели диэлектрической проницаемости керамики составов $\text{Sr}_{0,985}\text{Dy}_{0,01}\text{TiO}_3$ и $\text{Sr}_{0,985}\text{Y}_{0,01}\text{TiO}_3$ близки по значениям — это обусловлено близостью размеров ионных радиусов иттрия и диспрозия [12]. Подобная закономерность была отмечена и у стехиометрических (не допированных) титанатов структуры перовскита. Так, SrTiO_3 и EuTiO_3 характеризуются одинаковыми параметрами элементарной ячейки и оба способны зарождать сегнетоэлектрические неустойчивости при низких температурах [3, 13]. Этот факт может послужить основой для новых исследований в данной предметной области.

Титанат кальция (CaTiO_3) потенциально может быть востребован в биомедицине (композитные покрытия для протезных сплавов на основе титана) [14, 15], солнечной фотовольтаике (солнечные элементы) [16], электронике для изготовления высокочувствительных терморезисторов (термисторов) с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления [17], радиационной безопасности (использование керамики на основе алюмотитаната кальция со структурой перовскита для отверждения и захоронения радионуклидов) [18]. Керамический CaTiO_3 также может применяться в электронных микроволновых устройствах благодаря высокому коэффициенту качества резонатора: $Q_u = 8000$ при 1,5 ГГц [4] ($Q_u = Q/f$, где Q — добротность, f — частота).

Нельзя не отметить сплавы CaTiO_3 с MgTiO_3 ($Q_u = 8000$ при 7,5 ГГц) и с $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($Q_u = 20000$ при 1,5 ГГц), которые обладают выдающимися диэлектрическими свойствами, позволяющими использовать их в диэлектрических устройствах резонаторов, фильтрах и антеннах, работающих на частоте СВЧ-диапазона [4].

В работе [4] полученные данные люминесценции показали, что порошки $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Eu}_{2y/3}\text{TiO}_3$ могут быть интересны в качестве материалов для изготовления осветительных приборов на основе УФ-излучения и синего светодиода (blue LED) с использованием длины волны возбуждения 397 и/или 450 нм.

Доказано, что допирование титанатов перовскитоподобной структуры РЗЭ, а также такими компенсаторами заряда, как Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и Li^+ , улучшают люминесцентные

свойства. Так, в перовските CaTiO_3 , легированном тонкими пленками Pr^{3+} и Li^+ , ионы Li^+ повышают квантовую эффективность излучения, а также способствуют как некоторым морфологическим изменениям, так и изменениям размеров зерен частиц [4].

Еще в 2007 г. авторы статьи [19] утверждали, что допирование титанатов со структурой перовскита ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 и PbTiO_3) ионами редкоземельных металлов с оптической активностью (Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} и Nd^{3+}) может обусловить новые исследования люминесцентных свойств этого класса материалов, результаты которых станут весьма интересным атрибутом для современных технологий.

В настоящее время внимание многих ученых сфокусировано на получении и изучении свойств титанатов перовскитоподобной структуры, в том числе легированных (допированных) РЗЭ.

Способы получения и допирования титанатов перовскитоподобной структуры

Свойства соединений с перовскитоподобной структурой находятся в сильной зависимости от технологии их получения. Например, использование совместного осаждения может привести к хорошо кристаллизованной структуре, в то время как методом нанокастинга (комплементарного синтеза) могут быть получены перовскиты с большой площадью поверхности. Поэтому в зависимости от конечного использования желаемые свойства данного класса материалов могут быть достигнуты путем выбора надлежащего способа синтеза [20, 21].

Синтез титанатов перовскитоподобной структуры может осуществляться различными методами. Так, в соответствии с работой [3] высококачественные наночастицы титаната европия (EuTiO_3) были получены с помощью золь-гель метода. Наряду с этим в статье [4] описывается процесс получения порошков CaTiO_3 , допированных ионами магния и европия, основанный на технологии полимерных прекурсоров. Помимо вышеуказанных способов весьма популярными для получения титанатов и сложных оксидов являются твердофазный [22, 23], механохимический, гидротермальный (в том числе с использованием микроволнового излучения) [24, 25] процессы синтеза, а также методы химического осаждения (соосаждения).

Как уже было отмечено, титанат бария является одним из наиболее изученных титанатов со структурой перовскита. Поэтому отражение зависимости свойств (морфологических и электромагнитных) порошков титанатов со структурой перовскита от технологии их получения (а также способов их допирования) будет особенно показательным на примере BaTiO_3 .

Сравнение свойств образцов BaTiO_3 , допированных ионами европия разными способами

Для сравнения характеристик порошков BaTiO_3 , допированных ионами европия, были выбраны гидротермальный метод [26] и твердофазное спекание [27].

Гидротермальный способ включал в себя подготовку смеси $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и TiO_2 при молярном соотношении $\text{Ba} : \text{Ti} = 1,64$. Далее к ней добавляли заданное количество гидрата ацетата европия и полученную смесь помещали в автоклав на 3 ч при $t = 150^\circ\text{C}$. По завершении реакции содержимое оставляли охлаждаться до 80°C и добавляли муравьиную кислоту для удаления нежелательных карбонатов. Затем продукты фильтровали, промывали горячей дистиллированной водой и сушили в печи при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Таким образом были синтезированы 5 образцов, легированных Eu в мольных соотношениях $\text{Eu} : \text{Ti} = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$ и $0,25$. Их подвергали отжигу при 1000°C в течение 2 ч в муфельной печи. Для дальнейших исследований прессовали гранулы (15 т/см^2), каждую из которых повторно отжигали при $200, 500, 700$ и 1000°C в течение 2 ч.

При твердофазном спекании получали поликристаллические образцы состава $\text{BaTiO}_3 + X$ (где $X = 1, 2$ и $3 \text{ мас.}\%$ — содержание Eu_2O_3).

При сравнении описанных способов допирования установлено, что при использовании гидротермального метода образуются более мелкодисперсные частицы (20—45 нм), чем при твердофазном спекании (1,6—2,5 мкм). При этом в первом случае получены частицы кубической структуры (только последующий отжиг способствует образованию тетрагональной структуры), а в последнем — тетрагональной.

Также в обоих случаях отмечено изменение электромагнитных свойств (по отношению к стехиометрическому BaTiO_3). В образцах, синтезированных методом твердофазного спекания, максимальное значение диэлектрической прони-

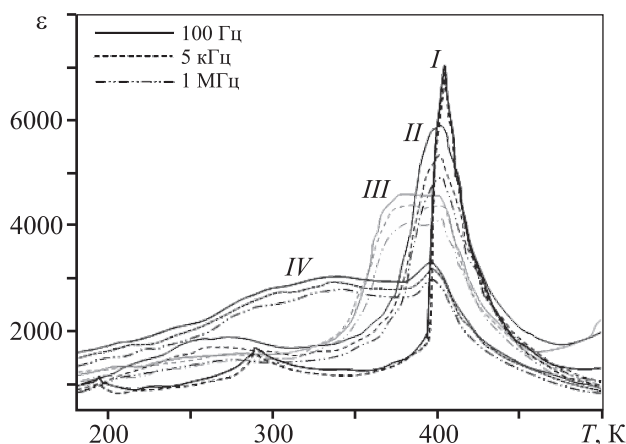


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры [27]

I, II, III и IV – образцы состава $\text{BaTiO}_3 + X_{\text{мас.}\%}\text{Eu}_2\text{O}_3$ при $X = 0, 1, 2$ и 3 соответственно

цаемости (ϵ) для всех образцов было зафиксировано при примерно одинаковой температуре ~ 400 K (температура Кюри) (рис. 1) [27].

При этой же температуре максимальное значение диэлектрической проницаемости было определено у образца, который не содержал ионов Eu. Отмечено, что с увеличением содержания европия в образцах значение ϵ уменьшалось (зависимость имеет линейный характер). При комнатной температуре наблюдалось обратное явление: образец с наибольшим содержанием ионов Eu имел максимальную диэлектрическую проницаемость.

В то же время в образцах, полученных гидротермальным синтезом, не прослеживается никакой зависимости значения диэлектрической постоянной (DC) от соотношения Eu : Ti (рис. 2) [26].

Температуры Кюри образцов находятся в интервале от 80 до 120 K (при 1 кГц). Максимальное значение $DC = 10576$ зафиксировано в материале с соотношением Eu : Ti = 0,15. Диэлектрическая постоянная образца с Eu : Ti = 0,2 больше, чем у образцов с Eu : Ti = 0,05 и 0,1 (которые, в свою очередь, имеют практически одинаковые значения). Отметим также, что величина DC стехиометрического BaTiO_3 на всем интервале температур является минимальной по отношению к представленным образцам.

Таким образом, сравнение показало, что значения некоторых электромагнитных показателей (в частности, температура Кюри и диэлектрическая проницаемость) у материалов, легированных разными способами, существенно различаются.

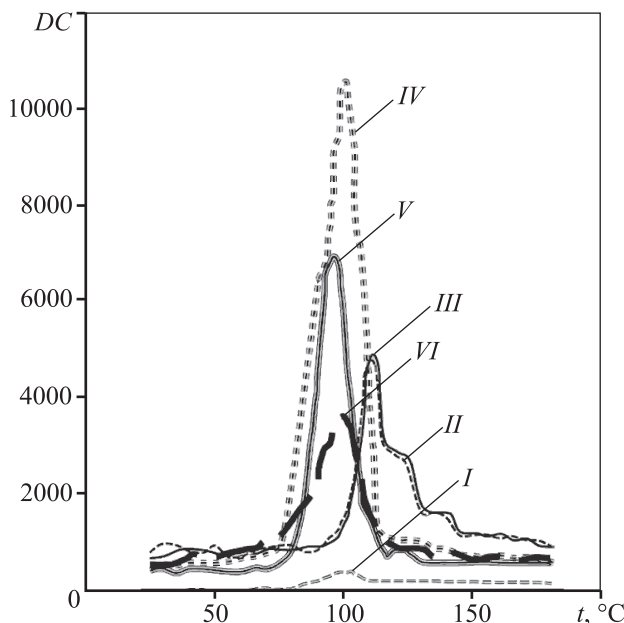


Рис. 2. Влияние легирования BaTiO_3 ионами европия на диэлектрическую постоянную и температуру Кюри [26]

I – образец стехиометрического BaTiO_3 ; *II, III, IV, V и VI* – образцы с соотношением Eu : Ti = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 и 0,25 соответственно

Сравнение морфологических свойств порошков BaTiO_3 , полученных разными способами

В соответствии с работой [28] при использовании сольвотермического метода, в котором прекурсор BaTi(OR)_6 получен путем смешивания Ba(OR)_2 и Ti(OR)_4 в бензоле, были синтезированы частицы, средний размер которых составил менее 20 нм (OR обозначает алкоксид). Растворы готовили путем растворения металлического бария и изопропоксида титана $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$ в смеси безводных бензола и изопропанола, в результате чего образовывался прекурсор $\text{BaTi[OC}_3\text{H}_7)_6$. При этом у полученных частиц было выявлено сосуществование как тетрагональной, так и кубической фаз.

Порошки титаната бария, приготовленные гидротермальным способом ($t = 100\div 200$ °C) при взаимодействии тонких частиц TiO_2 с сильнощелочным ($\text{pH} > 12$) раствором $\text{Ba(OH)}_2\cdot\text{TiCl}_4$, имели крупность $d = 50\div 400$ нм [28]. Данный способ предполагает двухступенчатый механизм осаждения: на первой стадии синтеза образуется аморфный осадок, богатый Ti; на второй — происходит реакция между аморфной фазой и ионами Ba^{2+} , оставшимися в растворе, что приводит к кристал-

лизации BaTiO_3 . Подобный способ описан в статье [29], где в качестве исходных материалов использовались BaCl_2 , TiCl_4 и NaOH .

Далее было изучено влияние изменения рабочих параметров, таких, как температура, pH, состав исходного смеси материалов и концентрация реагентов, на фазу, морфологию и скорость образования частиц BaTiO_3 . Изучение влияния каждого из них проводилось при постоянных других параметрах. Результаты исследований отражены в табл. 1. Видно, что температура реакции оказывает выраженное влияние на конечные продукты (обр. 1–5). При комнатной температуре образование частиц BaTiO_3 не наблюдалось даже после очень длительного времени (12 ч) из-за медленной кинетики. Псевдокубический BaTiO_3 с небольшим количеством вторичной фазы, состоящей из BaCO_3 , был обнаружен при $t \geq 60$ °С. Повышение температуры приводит к улучшению кристалличности BaTiO_3 , а увеличение скорости реакции позволяет избежать чрезмерного загрязнения CO_2 и, соответственно, последующего образования примесей BaCO_3 .

При изучении влияния состава исходной смеси материалов (обр. 5–9) установлено, что при молярном отношении $[\text{BaCl}_2] : [\text{TiCl}_4] < 1,0$ про-

исходит образование аморфных, нерегулярных и агрегированных соединений частиц большого размера, а при $[\text{BaCl}_2] : [\text{TiCl}_4] > 1,0$ формируются сферические частицы псевдокубического BaTiO_3 . При дальнейшем увеличении молярного отношения $[\text{BaCl}_2] / [\text{TiCl}_4]$ размер частиц незначительно уменьшился.

Критический порог концентрации BaCl_2 составил около 0,1 моль/л (обр. 5, 10–14). Выше этого значения полная конверсия BaTiO_3 может быть достигнута в течение нескольких минут, а ниже его кристаллизация происходит значительно медленнее (при этом в полученном осадке $\text{Ba} : \text{Ti} < 1$). Данный факт объясняется тем, что более высокие концентрации реагентов приводят к повышенным скоростям зародышеобразования, создавая большее количество маленьких ядер, что способствует осаждению более мелких частиц и равномерному распределению по размерам. Однако чрезмерно высокая концентрация может повлиять на отделение $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от раствора, что может оказать влияние на точный контроль молярного отношения $\text{Ba} : \text{Ti}$.

Установлено, что реакция осаждения с большой концентрацией OH^- поддерживает высокую

Таблица 1

Экспериментальные параметры и показатели получения BaTiO_3 [29]

№ обр.	t , °С	$[\text{NaOH}]$, моль/л	$[\text{BaCl}_2]$, моль/л	$[\text{BaCl}_2] : [\text{TiCl}_4]$	Первичная фаза	Вторичная фаза	Морфология	d , нм
1	25	6,0	0,5	1,07	АМ	BC, NA	<i>I, A</i>	
2	60	6,0	0,5	1,07	BT	BC, АМ	<i>S, A</i>	110
3	75	6,0	0,5	1,07	BT	BC	<i>S, A</i>	90
4	80	4,0	0,5	1,07	BT	BC	<i>S</i>	80
5	90	6,0	0,5	1,07	BT		<i>S</i>	60
6	90	6,0	0,5	0,8	АМ	BT	<i>I, A</i>	
7	90	6,0	0,5	0,95	BT	АМ	<i>S, I, A</i>	80
8	90	6,0	0,5	1,15	BT		<i>S</i>	60
9	90	6,0	0,5	1,2	BT	BC	<i>S</i>	60
10	90	6,0	0,1	1,07	АМ, BC	BT	<i>I, A, S</i>	
11	90	6,0	0,05	1,07	АМ, BC		<i>I, A</i>	
12	90	6,0	0,2	1,07	BT	BC	<i>I, S</i>	90
13	90	6,0	0,7	1,07	BT		<i>S</i>	50
14	90	6,0	1,0	1,07	BT		<i>S</i>	40
15	90	2,0	0,5	1,07	АМ	BC, NA	<i>A, I</i>	
16	90	3,5	0,5	1,07	BT	АМ, BC	<i>S, A</i>	100

Обозначения: АМ – аморфная фаза; BC – BaCO_3 ; BT – кубический BaTiO_3 ; NA – NaCl ; *S* – сферическая форма; *A* – агрегаты; *I* – нерегулярная (неправильная) форма.

Таблица 2

Сравнение способов синтеза и допирования BaTiO_3

Способ	d , нм	Морфология (структура)	Лит. источник
Синтез			
Сольвотермический	<20	Сосуществование кубической и тетрагональной	[28]
Гидротермальный	50–400	Кубическая, аморфная	[29]
Золь-гель	25–80	Нет данных	[30]
Химическое осаждение	40	Кубическая, тетрагональная (после прокаливания)	[31]
Допирование			
Гидротермальный	20–45	Кубическая, тетрагональная (после отжига)	[26]
Твердофазное спекание	1600–2500	Тетрагональная	[27]

степень пересыщения в реакционной системе, что приводит к улучшению кристалличности BaTiO_3 . При повышенном значении pH ($C_{\text{NaOH}} \geq 6,0$ моль/л) была получена чистая и четко определенная кубическая фаза BaTiO_3 , в то время как при низком pH ($C_{\text{NaOH}} \leq 2,0$ моль/л) синтезированные частицы были нерегулярными и агрегированными (обр. 5, 15 и 16).

В работе [30] рассмотрены два варианта получения BaTiO_3 способом золь-гель. В первом случае тетрабутилтитанат (0,1 моль) растворяли в изопропиловом спирте при комнатной температуре и затем добавляли безводную уксусную кислоту (0,3 моль), перемешивая в течение 0,5 ч с образованием титанилацилата. Далее проводилось осаждение постепенным введением титанилацилата в водный раствор уксусной кислоты, содержащий ацетат бария (0,1 моль). Значение pH доводили до 3,0–4,0 добавлением безводной уксусной кислоты. Смесь перемешивали в течение 0,5 ч до достижения прозрачного золя, выдерживали при 95 °С до образования геля и сушили 12 ч в печи при 120 °С. В итоге для получения нанопорошков BaTiO_3 высушенный гель прокаливали на воздухе при разных температурах.

Во втором варианте к расплавленной стеариновой кислоте добавляли фиксированное количество стеарата бария, получая прозрачный желтый раствор, в который затем при перемешивании вводили стехиометрическое количество тетрабутилтитаната, в результате чего происходило образование однородного коричневого золя. Далее следовали естественное охлаждение до комнатной температуры и сушка в течение 12 ч для образования геля. Последний прокаливали при различных температурах на воздухе для получения нанокристаллитов BaTiO_3 .

Средний размер частиц синтезированных порошков составил 50–80 нм в первом случае и 25–50 нм во втором.

В работе [31] описан еще один способ получения BaTiO_3 — осаждение шавелевой кислотой. Барийсодержащий раствор получали путем смешивания ацетата бария, деионизированной воды и спирта. Далее растворением тетрабутилтитаната в растворе спирта и шавелевой кислоты получали титансодержащий раствор. Затем растворы смешивали при непрерывном перемешивании, после чего следовали процессы сушки и прокалики. В результате были получены частицы BaTiO_3 , размер которых составил 38,2 нм. Также было выявлено, что получение чистого соединения BaTiO_3 происходит при температуре прокаливания $t \geq 800$ °С. При этом зафиксирован переход кристаллической структуры из кубической сингонии в тетрагональную при $t > 1000$ °С.

Таким образом, используя разные способы синтеза и варьируя параметрами процесса, можно получать материалы с различной морфологией частиц. Сравнение способов синтеза (и допирования ионами европия) BaTiO_3 по крупности получаемых частиц приведено в табл. 2.

Влияние мощности микроволнового (СВЧ) излучения на свойства керамики BaTiO_3 при твердофазном спекании

Результаты исследований по изучению влияния мощности микроволнового (СВЧ) излучения на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики BaTiO_3 , полученной твердофазным спеканием (исходными материалами служили BaCO_3 и TiO_2), представлены в работе [32]. Авторы использовали гибридную микроволновую печь MRF16/22-CMAT (Carbolite Microwave Assist

Technology) мощностью 1,8 кВт, работающую на частоте 2,45 ГГц, в дополнение к нагревательным элементам из дисилицида молибдена (9 кВт). Исследования проводили при мощности СВЧ-излучения $W = 0, 15, 30, 50$ и 75% .

Изменение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и поверхностной плотности заряда образцов (Q_{sw}), а также распределение частиц по размерам образцов, полученных при спекании при различных мощностях СВЧ-излучения, представлены на рис. 3–5.

Из рис. 3 и 4 видно, что максимальные значения диэлектрической проницаемости и поверхностной плотности заряда наблюдаются в образце, полученном при спекании с использованием 30% мощности СВЧ-излучения. В соответствии с приведенными в статье данными диэлектрическая проницаемость увеличилась на 58% , а поверхностная плотность заряда на 17% по отношению к образцу, который был получен без применения СВЧ-излучения.

Наблюдаемое усиление диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств образца может быть объяснено с точки зрения микроструктуры и од-

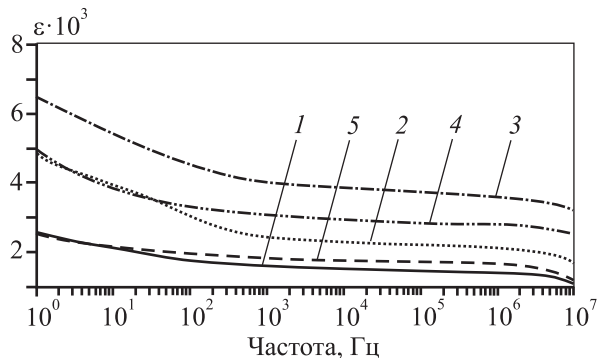


Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре [32] в зависимости от мощности СВЧ-излучения

1 – $W = 0$, 2 – 15% , 3 – 30% , 4 – 50% , 5 – 75%

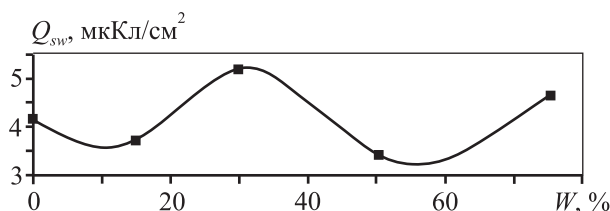


Рис. 4. Изменение поверхностной плотности заряда образцов [32] в зависимости от мощности СВЧ-излучения

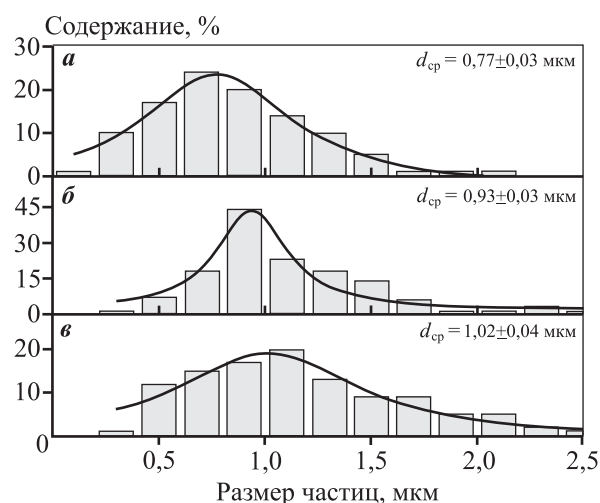


Рис. 5. Распределение частиц по размерам [32] при $W = 0$ (а), 30% (б) и 50% (в)

нородности размера зерен. Влияние размера частиц на электромагнитные свойства керамики BaTiO_3 достаточно широко изложено в научной литературе. Усиление электромагнитных и сегнетоэлектрических показателей характерно для зерен размером $d = 1,7 \div 0,5$ мкм, значительное ухудшение — при $d < 0,5$ мкм и исчезновение при $d = 10 \div 30$ нм [32].

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о возможности управления функциональными свойствами керамики BaTiO_3 путем использования СВЧ-излучения разной мощности.

Сравнение некоторых электромагнитных свойств частиц и керамик BaTiO_3 , полученных разными способами

В работе [28] установлено, что при синтезе частиц титаната бария в виде компактных систем (гранулы, полученные при твердофазном спекании) петля гистерезиса (зависимость поляризации от напряженности электрического поля) оказывается широкой и растянутой (рис. 6, а). Такая форма присуща магнитотвердым материалам, характеризующимся высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной магнитной индукции. В то же время при получении диспергированных частиц (в случае использования метода полимерных прекурсоров) график зависимости поляризации от напряженности электрического поля оказывается узким с длинными концами, что характерно для магнитомягких материалов (рис. 6, б). При этом остаточная поляризация для компактных нано-

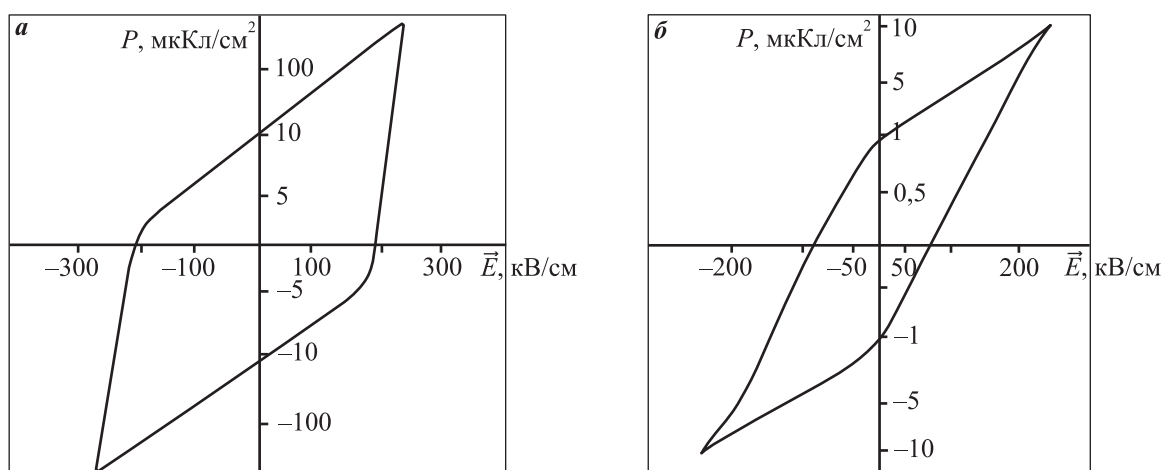


Рис. 6. Зависимость поляризации от напряженности электрического поля для компактных систем (а) и диспергированных частиц (б) титаната бария [28]

частиц ($P = 10$ мкКл/см²) в 10 раз больше, чем для диспергированных (1 мкКл/см²).

Сравнение пьезоэлектрических свойств керамик BaTiO_3 , полученных твердофазным спеканием порошков BaCO_3 и TiO_2 и оксалатным осаждением, показало существенное различие значений пьезоэлектрического модуля (модуль продольных колебаний) $d_{33} = 419$ и 260 пКл/Н соответственно [28].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что в настоящее время существуют несколько базовых способов синтеза (и допирования) титанатов структуры перовскита. В научной литературе широко представлены материалы, в которых отражены результаты исследований по изучению электромагнитных, оптических и морфологических свойств перовскитов, полученных (и допированных) тем или иным способом. Однако при этом получение перовскитов с заданными свойствами вызывает существенные трудности. Поэтому выявление эффективных способов синтеза таких материалов представляет большой научный интерес.

Обобщение результатов научных публикаций показало, что наиболее изученным в данном направлении является гидротермальный способ. К наиболее перспективным можно отнести метод твердофазного спекания, в том числе с применением СВЧ-излучения.

Заключение

Таким образом, в данной работе рассмотрены различные технологии получения титанатов

перовскитоподобной структуры и способы их допирования редкоземельными элементами (на примере титаната бария). В настоящее время известно множество методов синтеза и допирования титанатов структуры перовскита, каждый из которых характеризуется определенными особенностями.

Способы получения титанатов (в том числе и допированных) перовскитоподобной структуры из растворов (в частности, гидротермальный) в сравнении с твердофазными позволяют получать более чистые и мелкодисперсные нанопорошки. С их помощью проще управлять морфологией частиц получаемого материала. В то же время путем твердофазного спекания можно синтезировать частицы в виде компактных систем, характер электромагнитных свойств которых существенно отличается от материалов, полученных из растворов.

Таким образом, варьируя методы получения титанатов и их допирования РЗЭ, можно синтезировать схожие по составу, но совершенно разные по структуре и магнитоэлектрическим характеристикам материалы. Это определяет направления исследований в области получения материалов перовскитоподобной структуры с заданными радиоспектрометрическими свойствами (например, поглощения и переизлучения), находящихся применение в быстроразвивающихся перспективных отраслях (солнечная энергетика, оптоэлектроника, термоэлектрика, ВПК).

По результатам проведенного в работе анализа к настоящему времени наиболее перспективным

способом получения материалов перовскитоподобной структуры с заданными свойствами можно отнести твердофазное спекание, в том числе с применением СВЧ-излучения.

Литература/References

1. *Fatih Dogan, Hong Lin, Maryline Guilloux-Viry, Octavio Peña.* Focus on properties and applications of perovskites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015. Vol. 16. No. 2. P. 1. DOI: dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/020301.
2. *Artini C.* Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 37. No. 2. P. 427–440. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.041.
3. *Wei T., Liu H.P., Chen Y.F., Yan H.Y., Liu J.-M.* Preparation, magnetic characterization, and optical band gap of EuTiO_3 nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. No. 2. P. 4505–4509. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.112.
4. *Oliveira L.H., Savioli J., de Moura A.P., Nogueira I.C., Li M.S., Longo E., Varela J.A., Rosa I.L.V.* Investigation of structural and optical properties of CaTiO_3 powders doped with Mg^{2+} and Eu^{3+} ions. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 265–275. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.226.
5. *Санкович А.М.* Механизм образования, термическая устойчивость и термодинамические свойства катионоупорядоченных перовскитоподобных слоистых оксидов ALnTiO_4 и $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$): Автореф. дисс. канд. техн. наук. СПб: СПбГУ, 2012.
Sankovich A.M. The mechanism of formation, thermal stability and thermodynamic properties of cationically ordered perovskite-like layered oxides ALnTiO_4 and $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$): Abstr. Diss. of PhD. Sankt-Peterburg: SPbGU, 2012 (In Russ.).
6. *Кравцова М.С.* Синтез и свойства тонких эпитаксиальных пленок BiFeO_3 и твердых растворов на его основе: Автореф. ... дисс. канд. техн. наук. М.: МГУ им. М. Ломоносова, 2008.
Kravtseva M.S. Synthesis and properties of thin epitaxial BiFeO_3 films and solid solutions based on it: Abstr. Diss. of PhD. Moscow: MGU, 2008 (In Russ.).
7. Новая технология MLCC для производства керамических конденсаторов больших размеров. URL: http://kit-e.ru/assets/files/pdf/2009_06_12.pdf (дата обращения: 20.06. 2017).
The new MLCC technology for the production of large-size ceramic capacitors. URL: http://kit-e.ru/assets/files/pdf/2009_06_12.pdf (accessed: 20.06. 2017) (In Russ.).
8. *Гриднев С.А.* Электрические свойства полупроводниковых керамик на основе титаната бария. *Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та.* 2012. Т. 8. No. 11. С. 57–61.
Gridnev S.A. Electrical properties of semiconductor ceramics based on barium titanate. *Vestnik Voronezhskogo gos. tekhn. univ.* 2012. Vol. 8. No. 11. P. 57–61 (In Russ.).
9. *Vijatovic Petrovic M.M., Grigalaitis R., Illic N., Bobic J.D., Dzunuzovic A., Banys J., Stojanovic B.D.* Interdependence between structure and electrical characteristics in Sm-doped barium titanate. *J. Alloys and Compd.* 2017. Vol. 724. P. 959–968. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.099.
10. *Анараки С.* Тонкопленочный конденсатор на основе титаната стронция, сформированного золь-гель методом. *Микроэлектроника.* 2015. Т. 44. No. 6. С. 476–480.
Anaraki S. Thin-film capacitor based on strontium titanate formed by sol-gel method. *Mikroelektronika.* 2015. Vol. 44. No. 6. P. 476–480 (In Russ.).
11. *Tkach A., Amaral J.S., Amaral V.S., Vilarinho P.M.* Dielectric spectroscopy and magnetometry investigation of Gd-doped strontium titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. No. 6. P. 2391–2397. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.011.
12. *Tkach A., Amaral J.S., Zlotnik S., Amaral V.S., Vilarinho P.M.* Enhancement of the dielectric permittivity and magnetic properties of Dy substituted strontium titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. No. 2. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.007.
13. Electrical properties of Un-doped and doped EuTiO_3 -based perovskites. URL: http://theses.whiterose.ac.uk/4064/1/University_of_Sheffield_-final_thesis-1.pdf (accessed: 24.06. 2017).
14. *Daqing Wei, Yu Zhou, Dechang Jia, Yaming Wang.* Formation of $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite coating on titanium alloy for biomedical applications. *J. Biomed. Mater. Res.* 2008. Vol. 84B. No. 2. P. 444–451. DOI: dx.doi.org/10.1002/jbm.b.30890.
15. *Manso M., Langlet M., Martinez-Duart J.M.* Testing sol-gel CaTiO_3 coatings for biocompatible applications. *Mater. Sci. Eng.* 2003. Vol. 23. No. 3. P. 447–450. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00319-3.
16. Лучше кремния. URL: <http://spkurdyumov.ru/uploads/2015/08/luchshe-kremniya.pdf> (дата обращения: 23.06. 2017).
Better silicon. URL: <http://spkurdyumov.ru/uploads/2015/08/luchshe-kremniya.pdf> (accessed: 23.06. 2017) (In Russ.).
17. *Sahoo Subhanarayan, Parashar S.K.S., Ali S.M.* CaTiO_3 nano ceramic for NTCR thermistor based sensor applica-

- tion. *J. Adv. Ceram.* 2014. Vol. 3. No. 2. P. 117–124. DOI: dx.doi.org/10.1007/s40145-014-0100-6.
18. Бекман И.Н., Балец В., Бунцева И.М. Эманионно-термический анализ перовскита. *Радиохимия*. 2004. Т. 46. No. 3. С. 272–279.
Bekman I.N., Balek B., Buntseva I.M. Emanation-thermal analysis of perovskite. *Radiokhimiya*. 2004. Vol. 46. No. 3. P. 272–279 (In Russ.).
 19. Paris E.C., Espinosa J.W.M., de Lazaro S., Lima R.C., Joya M.R., Pizani P.S., Leite E.R., Souza A.G., Varela J.A., Longo E. Er^{3+} as marker for order–disorder determination in the PbTiO_3 system. *Chem. Phys.* 2007. Vol. 335. P. 7–14. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.03.019.
 20. Zhu J., Thomas A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 92. No. 3–4. P. 225–233. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.08.008.
 21. Zhu J., Chen J. Perovskite-type oxides: Synthesis and application in catalysis. URL: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=23377 (accessed: 25.06. 2017).
 22. Yanhua Zong, Kazuma Kugimiya, Koji Fujita, Hirofumi Akamatsu, Kazuyuki Hirao, Katsuhisa Tanaka. Preparation and magnetic properties of amorphous EuTiO_3 thin films. *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. Vol. 356. P. 2389–2392. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.014.
 23. Fengfeng Chi, Yanguang Qin, Shaoshuai Zhou, Xiantao Wei, Yonghu Chen, Changkui Duan, Min Yin. Eu^{3+} -site occupation in CaTiO_3 perovskite material at low temperature. *Current Appl. Phys.* 2017. Vol. 17. No. 1. P. 24–30. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.cap.2016.10.018.
 24. Mazzo T.M., Pinatti I.M., Macario L.R., Junior W.A., Moreira M.L., Viana Rosa I.L., Mastelaro V.R., Varela J.A., Longo E. Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations. *J. Alloys and Compd.* 2014. Vol. 585. P. 154–162. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.174.
 25. Moreira M.L., Paris E.C., do Nascimento G.S., Longo V.M., Sambrano J.R., Mastelaro V.R., Bernardi M.I.B., Andres J., Varela J.A., Longo E. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. No. 17. P. 5174–5185. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.019.
 26. Rath M.K., Pradhan G.K., Pandey B., Verma H.C., Roul B.K., Anand S. Synthesis, characterization and dielectric properties of europium-doped barium titanate nanopowders. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 2136–2139. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.033.
 27. Sitko D., Garbarz-Glos B., Piekarczyk W., Smiga W., Antonova M. The effects of the additive of Eu ions on elastic and electric properties of BaTiO_3 ceramics. *Integrated Ferroelectrics*. 2016. Vol. 173. P. 31–37. DOI: dx.doi.org/10.1080/10584587.2016.1183413.
 28. Geetha P., Sarita P., Krishna Rao D. Synthesis, structure, properties and applications of barium titanate nanoparticles. *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.* 2016. Vol. 4. No. 1. P. 178–187.
 29. Shen Zhigang, Zhang Weiwei, Chen Jianfeng, Jimmy Yun Low Temperature one step synthesis of barium titanate: Particle formation mechanism and large-scale synthesis. *Chin. J. Chem. Eng.* 2006. Vol. 14. No. 5. P. 642–648. DOI: dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(06)60128-6.
 30. Liqiu Wang, Liang Liu, Dongfeng Xue, Hongmin Kang, Changhou Liu. Wet routes of high purity BaTiO_3 nanopowders. *J. Alloys and Compd.* 2007. Vol. 440. P. 78–83. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.023.
 31. Baorang Li, Xiaohui Wang, Longtu Li. Synthesis and sintering behavior of BaTiO_3 prepared by different chemical methods. *Mater. Chem. Phys.* 2002. Vol. 78. P. 292–298. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00351-6.
 32. Reddy V.R., Upadhyay S.K., Gupta A., Awasthi A.M., Husain Sh. Enhanced dielectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics prepared by microwave assisted radiant hybrid sintering. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. No. 6. P. 8333–8339. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.039.