

06;12

## Структура, оптические и диэлектрические свойства наночастиц титаната бария, полученных механохимическим методом

© Б.М. Горелов,<sup>1</sup> Е.В. Котенок,<sup>1</sup> С.Н. Махно,<sup>1</sup> В.В. Сидорчук,<sup>1,2</sup> С.В. Халамейда,<sup>2</sup> В.А. Зажигалов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, 03164 Киев, Украина<sup>2</sup> Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, 03164 Киев, Украина  
e-mail: bilychi@ukr.net

(Поступило в Редакцию 12 августа 2009 г. В окончательной редакции 25 мая 2010 г.)

Оптимизированы параметры механохимического синтеза наночастиц титаната бария из титанилоксалата бария и смеси оксидов. Методами рентгеновского фазового анализа, ИК и спектроскопии комбинационного рассеяния, дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии диэлектриков показано, что наночастицы содержат кубическую и тетрагональную модификации кристаллической решетки. Спектр примесей для частиц, полученных механохимическим методом из различных исходных веществ, одинаков. Объем сегнетоэлектрической фазы растет при отжиге гидроксильных групп из кристаллической решетки и падает при отжиге вакансий атомов металлов.

### Введение

Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  (ТБ) — один из наиболее используемых материалов в современных электронных и технических устройствах [1,2]. Перспектива улучшения параметров устройств при использовании наноразмерного  $\text{BaTiO}_3$  повышает требования к чистоте, дефектности и величине диэлектрических параметров этого материала. Поскольку структура и диэлектрические свойства ТБ существенно зависят от размера его частиц [3,4], то наряду с модернизацией традиционной керамической технологии перспективным методом является механохимический синтез [5,6], позволяющий получать с меньшими энергетическими затратами наночастицы ТБ достаточной чистоты и с высокой реакционной способностью поверхности.

Механохимический синтез реализуется в процессе механического воздействия на исходные соединения, которое, активируя реагенты и понижая энергетический барьер химического взаимодействия, стимулирует химическую реакцию между исходными веществами [5–7]. Продукты, полученные при механохимической обработке, как правило, многофазны, содержат множество дефектов и примесей, стабилизирующих несегнетоэлектрическую кубическую модификацию  $\text{BaTiO}_3$ . Поэтому заключительной стадией синтеза сегнетоэлектрической фазы является термообработка продукта, при которой отжигаются дефекты и удаляются примеси в кристаллической решетке.

Для механохимического синтеза существенным является выбор реагентов и их соотношения. Известно использование в качестве исходных веществ смеси оксидов бария и титана (анатаза), активация которых механическим воздействием позволяет понизить температуру заключительной термической обработки [8–10]. В работах [8,10] представлена более детальная классификация жидкофазных и твердофазных способов приготовления

титаната бария с оценкой необходимых для этого энергозатрат. Приведенный анализ свидетельствует о том, что механохимическая обработка относится к наименее энергоемким и простым в исполнении способам. Очевидно, этот метод можно отнести к быстропротекающим твердофазным реакциям [11]. При этом в механохимическом синтезе  $\text{BaTiO}_3$  практически не использован титанилоксалат бария  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ТОБ). Преимуществами синтеза из этого прекурсора, несмотря на вероятность внесения примесей карбонатов в решетку  $\text{BaTiO}_3$ , являются стехиометрическое соотношение компонентов, необходимое для получения  $\text{BaTiO}_3$ , и повышенная реакционная способность промежуточных продуктов разложения из-за эффекта Хедвалла, ведущая к понижению температуры реакции синтеза ТБ [9,10].

Следует отметить, что титанилоксалат бария, смесь оксидов титана и бария используются для получения нанокристаллического титаната бария твердофазным методом при обычной термической обработке. При этом в случае  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  для этого достаточно температуры 700–800 °С, а из смеси оксидов заключительное взаимодействие протекает при температуре  $T \geq 1200$  °С. Однако термообработка при высокой температуре препятствует получению наночастиц титаната бария из-за агрегирования, агломерирования частиц и роста зерен кристаллитов [12–14].

Целью настоящей работы была оптимизация механохимического синтеза наноразмерных частиц титаната бария в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе с использованием в качестве реагентов титанилоксалата бария или смеси оксидов бария и титана, определение спектра дефектов в частицах, влияния дефектов и примесей на фазовый состав и диэлектрические параметры частиц. Для сравнения влияния условий синтеза и исходных реагентов на фазовый состав, спектр дефектов и примесей, диэлектрические характеристики частицы нанокристаллический титанат бария получали также

термической обработкой титанилоксалата бария и смеси оксидов.

## Материалы и методы эксперимента

Исходным реагентом для оксалатного способа синтеза ТБ был 4-водный титанил-оксалат бария (фирма „Ferro“). При синтезе  $\text{BaTiO}_3$  из оксидов бария и титана использован диоксид титана в виде смеси анатаза и брукита с удельной поверхностью  $54 \text{ m}^2/\text{g}$  или чистый анатаз с удельной поверхностью  $103 \text{ m}^2/\text{g}$ , полученный прокаливанием при  $500^\circ\text{C}$  метатитановой кислоты (все реактивы квалификации „чда“).

Механохимическая обработка проведена в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-6 (фирма „Fritsch“) при частоте 600 rpm на воздухе и в дистиллированной воде при массовом соотношении реагент/вода 0.1 в течение 2–10 h. Емкость (250 ml) и шары (10 штук диаметром 15 mm, общей массой 130 g) были изготовлены из нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Используются 2 режима обработки, когда отношение массы шаров к навеске было 13 (режим I) и 26 (режим II). Образцы ТБ после механохимической обработки прокаливали на воздухе при температуре  $500\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 2 h.

Фазовый состав реагентов и продуктов определяли с помощью дифрактометра Philips PW 1830 ( $\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Дифрактограммы всех образцов зарегистрированы в идентичных условиях, что позволяет более корректно сравнивать величины, полученные из них, для ряда похожих образцов. Размер кристаллитов  $D_{hkl}$  рассчитан по уширению наиболее интенсивных рефлексов на дифрактограммах в соответствии с уравнением Дебая–Шеррера с поправками на приборное уширение и с учетом влияния микронапряжений в поликристаллических порошках [15]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{(\Delta \cos \Theta)},$$

где  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  — длина волны медного излучения,  $\Theta$  — угол Брэгга из дифрактограммы;  $\Delta$  — угловое уширение пиков, измеренное из дифрактограмм. Для более точного расчета  $D_{hkl}$  из величины  $\Delta$  вычиталось приборное уширение (в качестве стандарта использовался монокристалл кремния, для которого уширение составляло  $0.25^\circ$ ) и поправка, которая учитывает наличие микронапряжений [15]. Суммарно обе введенные поправки приводили к увеличению  $D_{hkl}$  не более чем на 15%.

Термогравиметрический анализ проведен при использовании прибора „Derivatograph-C“ системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  в воздухе.

Удельная поверхность частиц  $\text{BaTiO}_3$   $S_{\text{ВЕТ}}$  определена методом БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции азота с помощью аппарата „NOVA-1200“ (Quantochrome Instruments).

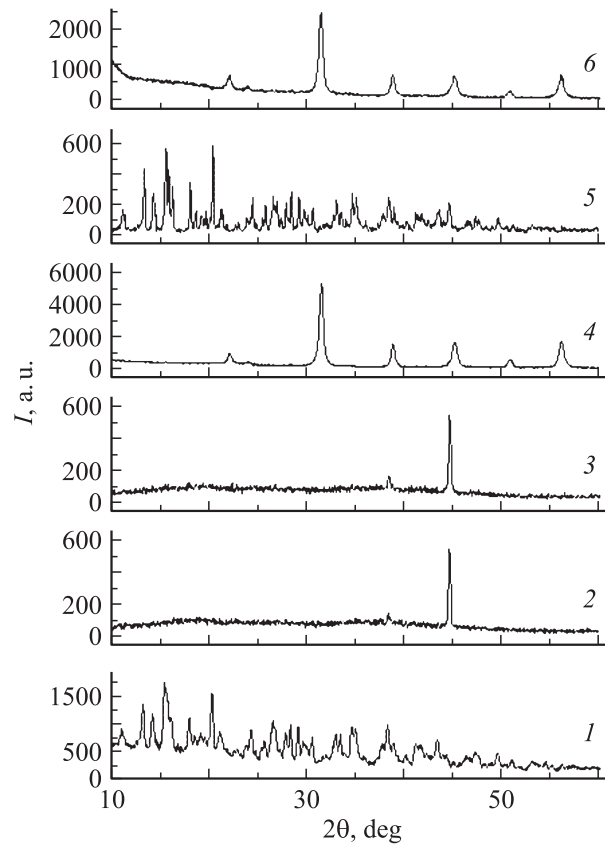
ИК-спектры диффузного отражения (DRIFT) в области  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  получены с помощью спектрометра

„Spectrum-One“, Perkin–Elmer (таблетки с KBr при соотношении образец/KBr = 1:20). Спектры комбинационного рассеяния записаны на спектрографе „RENISHAW system“ при комнатной температуре с использованием для возбуждения Ar-лазера с  $\lambda = 514 \text{ nm}$ . Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии зарегистрированы на калориметре „Perkin–Elmer Instruments Pyris Diamond DSC“ в интервале температур  $20\text{--}250^\circ\text{C}$  при массе образца  $\sim 30 \text{ mg}$  и скорости сканирования  $5\text{--}20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Диэлектрическая проницаемость порошков  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  — действительная и мнимая части проницаемости) измерена на частоте 10 GHz при насыпной плотности образцов  $1.7\text{--}2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ , скорости нагрева  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  стандартным методом спектроскопии диэлектриков [16], при использовании для определения разности фаз и коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) измерителей РФК2-18 и Я2Р-67.

## Результаты и их обсуждение

Генезис кристаллического строения титаната бария в процессе механохимического синтеза представлен с помощью рентгенограмм на рис. 1. Механохимическая



**Рис. 1.** Дифрактограммы титанилоксалата бария до (1) и после механохимической обработки в режиме I в течение 2 h (2); в режиме II — 5 h (3); 5 h с термообработкой при  $550^\circ\text{C}$  (4); 5 h в воде (5) и разложения, а также после твердофазной реакции при  $800^\circ\text{C}$  (6).

Влияние условий механохимического синтеза (МС) на воздухе (А) и в воде (В), термической обработки (ТО) титанилоксалата бария (ТОБ) и смеси оксидов на характеристики полученного титаната бария (ТБ)

Образцы и параметры обработки	Фазовый состав частиц	$I_{101}/I_{002}$	$D_{101}$ , nm	$D_{002}$ , nm	$D_{111}$ , nm	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$D_s$ , nm
МС-А2-I	ТБ	0/100	—	37.5	26.4	17.1	58
МС-А2-I-550	ТБ	100/27	21.4	18.4	22.8	14.6	66
МС-А2-I-700	ТБ	100/30	23.1	21.7	23.9	13.1	77
МС-А2-I-800	ТБ	100/32	26.2	22.9	25.8	10.4	98
МС-А5-I	ТБ	0/100	—	27.8	21.3	24.1	43
МС-А5-I-550	ТБ	100/29	16.4	13.0	18.1	19.9	51
МС-А5-I-700	ТБ	100/31	18.2	14.7	20.4	17.1	57
МС-А5-I-800	ТБ	100/36	20.9	18.8	22.3	14.0	70
МС-А5-II	ТБ	0/100	—	31.6	18.9	12.2	78
МС-А5-II-500	ТБ	100/39	—	14.0	15.4	18.5	56
МС-А5-II-700	ТБ	100/30	—	14.9	16.2	16.8	59
МС-А10-II	ТБ	0/100	—	21.6	21.0	25.0	39
МС-А10-II-500	ТБ	100/40	17.8	15.0	19.4	22.0	47
МС-А10-II-700	ТБ	100/26	18.7	16.3	20.5	19.8	49
МС-В5-I	ТОБ, ТБ	0/35	—	35.9	—	12.5	76
МС-В5-I-550	ТОБ, ТБ	0/39	—	28.0	15.9	10.6	97
МС-В5-I-700	ТБ	100/33	17.8	14.1	17.8	7.7	125
МС-В5-I-800	ТБ	100/35	20.5	16.9	18.9	6.6	161
ТО-700	ТОБ, ТБ	100/31	17.3	17.8	17.7	6.7	147
ТО-800	ТБ	100/26	19.2	20.2	19.8	4.8	208
МС-А5-I*	ТБ	100/28	18.9	16.9	15.3	—	21
МС-А5-I**	ТБ	100/36	16.3	17.8	14.6	—	22
СМС-А5-I-1250**	ТБ	100/23	22.2	23.6	19.7	—	333

Примечание. В наименовании образцов арабские и римские цифры обозначают время, температуру и режим обработки;  $D_{101}$ ,  $D_{002}$ ,  $D_{111}$  — размер кристаллитов в соответствующих кристаллографических направлениях. Образцы, отмеченные значком \* получены из смеси порошков BaO, брукита и анатаза, а значком \*\* — из смеси BaO и анатаза.

обработка разрушает структуру титанилоксалата бария (рис. 1, кривая 1) и формирует дефектную структуру титаната бария (кривые 2, 3). Термическая обработка механически активированного продукта при 550°C совершенствует кристаллическую решетку ТБ (рис. 1, кривая 4). Рентгенофазовый анализ подтверждает синтез кубической модификации титаната бария. Сформированная структура совпадает со структурой ТБ, полученного обычным терморазложением ТОБ при 700 и 800°C (рис. 1, кривая 6). В пользу кубической модификации титаната бария свидетельствуют отсутствие расщепления рефлексов (200/002), которое характерно для тетрагональной модификации [12,13], и типичные для кубической модификации соотношения интенсивностей рефлексов  $I_{101}/I_{002}$  (см. таблицу).

На дифрактограмме ТБ, полученного механохимическим синтезом из смеси оксидов с использованием чистого анатаза, расщепление рефлекса 200/002 при  $2\theta \approx 45^\circ$ , проявляется после отжига дефектов при 1200°C. Можно предположить, что отсутствие рефлексов тетрагональной модификации решетки на дифрактограммах после механохимического синтеза с высокой степенью дефектности образцов и уширением рефлексов. Механохимический синтез ТБ в плотной среде — в воде — не позволяет получить однофазных частиц титаната бария (рис. 1, кривая 5), а приводит к фазовой неоднородности состава и росту дисперсности

частиц, что, по-видимому, связано с нарушением энергетического баланса реакции синтеза из-за диссипации энергии шаров в водную среду.

При механохимическом синтезе из смеси оксидов бария и титана (как в виде анатаза, так и смеси анатаза с брукитом) образуется титанат бария, на дифрактограммах которого присутствуют характерные для кубической модификации рефлексы (рис. 2, кривые 1 и 2).

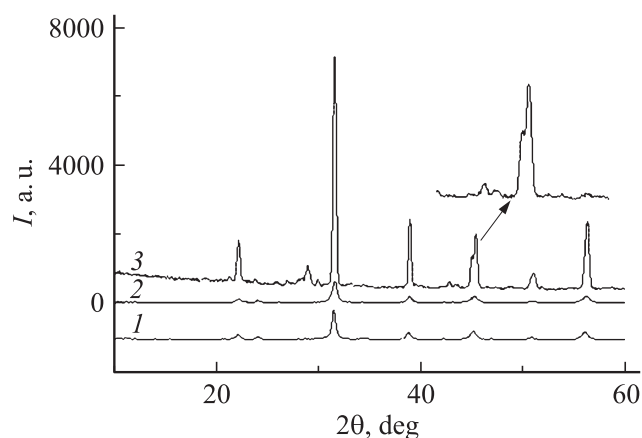
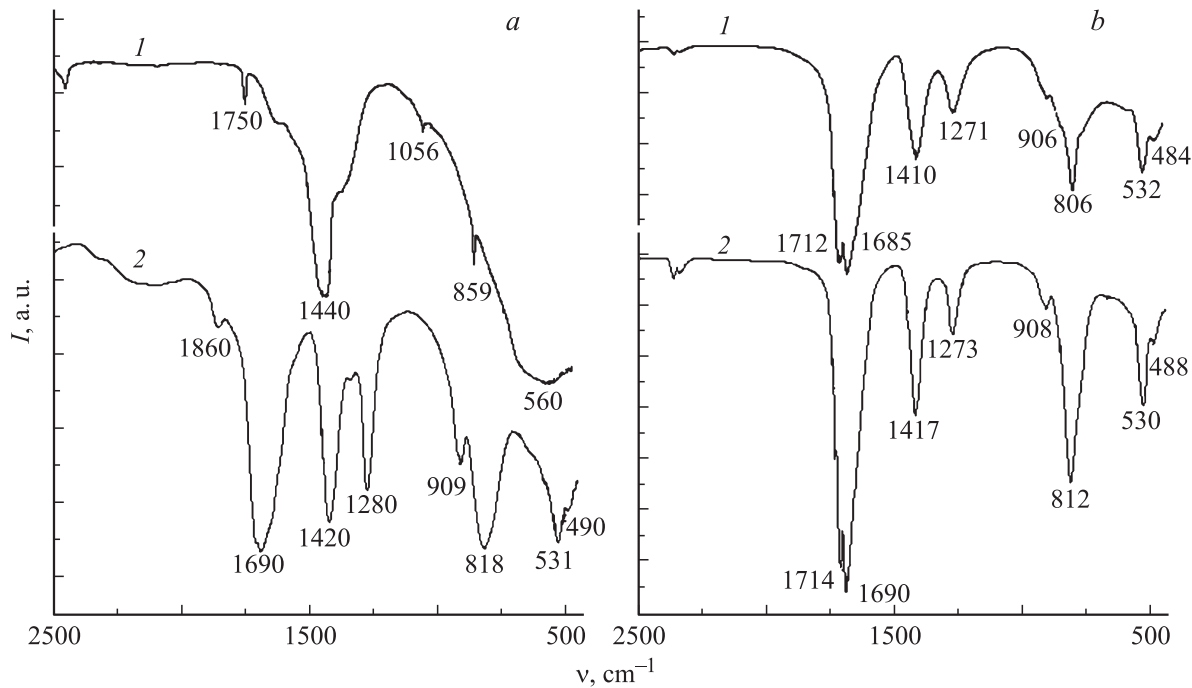


Рис. 2. Дифрактограммы титаната бария, полученного после механохимического синтеза из смеси с брукитом и анатазом (1), с анатазом (2), с анатазом и отжигом при 1200°C (3).



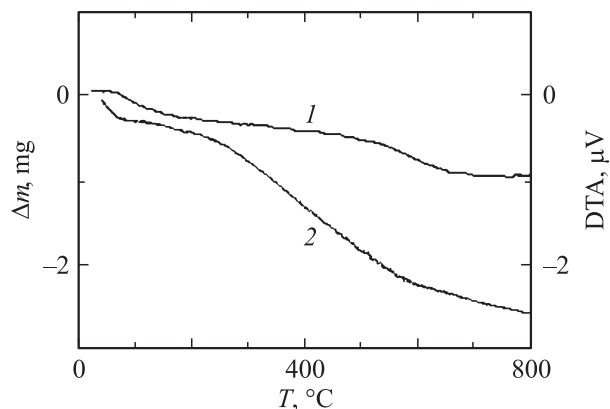
**Рис. 3.** ИК-спектры: *a* — титанил оксалата бария до (1) и после механохимической обработки на воздухе в течение 5 h (2); *b* — после термической обработки при 700°C (1) и механохимической обработки смеси оксидов бария и титана (смесь брукита и анатаза) (2).

Прокаливание образцов при 500–1200°C приводит к сужению и повышению интенсивности рефлексов, росту количества тетрагональной модификации кристаллической решетки. Так, на дифрактограмме титаната бария, полученного после механохимического синтеза с использованием чистого анатаза и последующего отжига при 1200°C, проявляется расщепление рефлекса при  $2\theta \approx 45^\circ$  (рис. 2, кривая 3 и вставка), которое характерно для дифрактограмм частиц  $\text{BaTiO}_3$  тетрагональной модификации.

Характеристики образцов титаната бария, полученных после механохимического синтеза и термообработки, представлены в таблице. Видно, что размер кристаллитов ТБ составляет 12.0–34.5 nm. Частицы рентгеновски однофазны, содержат кубическую фазу (в двух образцах после механохимического синтеза в воде и одной — после термообработки при 700°C обнаружены остатки титанилоксалата бария). Эффективный размер частиц  $D_s = 6 \cdot 10^3 / (\rho S_{\text{ВЕТ}})$  [nm], ( $\rho = 6.0 \text{ g/cm}^3$  — плотность ТБ), рассчитанный из величины удельной поверхности, превышает размер кристаллитов, определенный из уравнения Дебая–Шеррера, что указывает на агрегацию первичных кристаллитов. Наночастицы с высокой удельной поверхностью, малым размером кристаллитов и практически отсутствием агломерации получаются после механохимического синтеза из оксидов  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  (анатаз или смесь анатаза с брукитом). Использование в качестве  $\text{TiO}_2$  брукита, при прочих равных условиях синтеза, по-видимому, проявляется в слабом росте размера частиц  $\text{BaTiO}_3$ . Термическая обработка частиц

при температуре свыше 700°C сопровождается ростом размера кристаллитов  $D$  и увеличением  $D_s$ , что обусловлено агрегацией частиц.

Преобразование титанилоксалата бария в титанат бария кубической модификации при механохимической обработке иллюстрируют ИК-спектры. Так, спектры образцов, полученных после 2 (МС-А2-1) и 5 (МС-А5-1) h механохимического синтеза, аналогичны (рис. 3, *a*). Спектры титаната бария, синтезированного из титанилоксалата бария (режим II) и из смеси оксидов ( $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , брукит и анатаз), а также после термической обработки  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  практически одинаковы (рис. 3, *b*). Они характеризуются полосами с максимумами поглощения при  $\sim 484$ , 532, 806, 906, 1271, 1410 и 1685  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы в интервале 800–475  $\text{cm}^{-1}$  относятся к моде ТО (transverse optical) связи Ti–O и свидетельствуют о наличии кубической модификации  $\text{BaTiO}_3$ . Полоса  $\sim 806 \text{ cm}^{-1}$  соответствует колебаниям связи Ti–OH в решетке. Полосы  $\sim 1271$  и 1410  $\text{cm}^{-1}$  связаны с примесями карбонатов, полоса  $\sim 1685 \text{ cm}^{-1}$  — с группами OH. Кроме того, во всех образцах проявляется широкая полоса с максимумом  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ , которая обусловлена валентными колебаниями OH-групп, локализованных в кристаллической решетке [17–19]. Следовательно, в частицах  $\text{BaTiO}_3$  в не зависимости от метода синтеза и состава исходных реагентов состав примесей одинаков и включает карбонаты  $\text{CO}_3^{2-}$  и гидроксильные группы. Следует отметить смещение максимумов полос поглощения в сторону низких частот по мере роста размера агломерата частиц  $D_s$ , которое ярко проявляется в образцах титаната бария с разными размерами



**Рис. 4.** Температурные зависимости потери массы (1) и сигнала дифференциального термического анализа (ДТА) (2) для титаната бария, полученного механохимической обработкой из смеси оксидов.

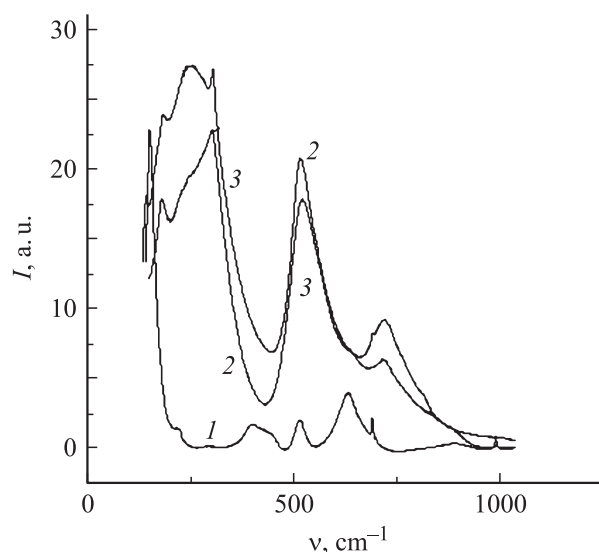
кристаллитов, полученных термической обработкой и механохимическим синтезом (рис. 3, *b*).

Термогравиметрический (ТГ) анализ свидетельствует, что молекулы воды локализованы на поверхности и в объеме частиц титаната бария. На кривой ТГ проявляются 2 стадии потери массы: при 60–140°C и при 300–650°C (рис. 4, кривая 1), которые сопровождаются поглощением тепла (рис. 4, кривая 2). Низкотемпературная стадия соответствует десорбции с поверхности наночастиц слабо и сильно связанной воды и ОН-групп. Падение массы в высокотемпературном интервале обусловлено преимущественно отжигом гидроксильных групп, локализованных в кристаллической решетке [20].

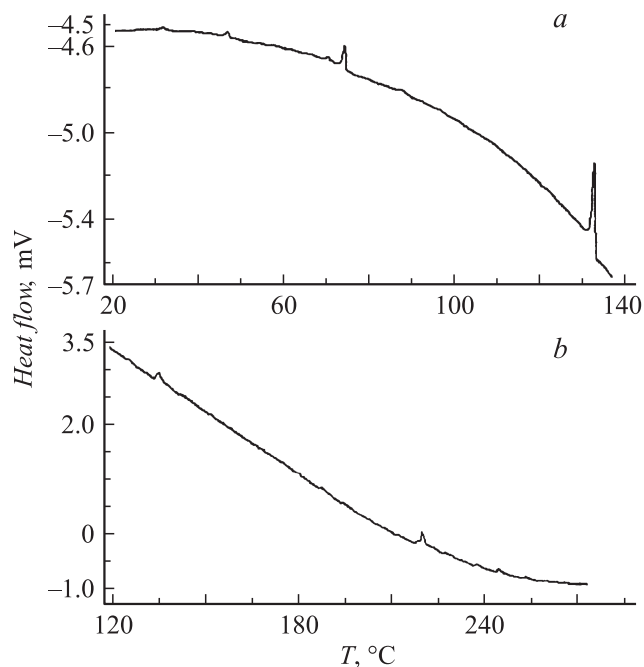
Спектры комбинационного рассеяния, в отличие от рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, указывают на образование тетрагональной модификации титаната бария в процессе механохимического синтеза (рис. 5). Так, после 5 h механохимической реакции спектр ТОВ (рис. 5, кривая 1) трансформируется в спектр ТБ с характерными для тетрагональной модификации полосами, симметрией и модами колебаний  $\sim 193$ ,  $303 B_1$ ,  $E(LO + TO)$ ,  $520 E(TO)$ ,  $A_1(TO)$  и  $717 E(LO)$ ,  $A_1(LO) \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5, кривая 2) ( $LO$  — longitude optical). Полоса  $\sim 193 \text{ cm}^{-1}$  связана с карбонатсодержащими примесями в кристаллической решетке. Термическая обработка уменьшает количество кубической фазы и повышает содержание тетрагональной фазы, что ведет к уширению и росту интенсивности пика  $717 \text{ cm}^{-1}$ , появлению широкого пика  $247 \text{ cm}^{-1}$ , который соотносится с модой  $TO$  симметрии  $A_1$  и практически не изменяет интенсивности пика  $520 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5, кривая 3). Полосы  $520$  и  $717 \text{ cm}^{-1}$  проявляются в спектре наночастиц  $\text{BaTiO}_3$  как кубической, так и тетрагональной модификации, что связывается с наличием в кристаллической решетке кубической фазы центров с локальной симметрией тетрагональной фазы, появление которых обусловлено разупорядочением локализации атомов  $Ti$

в решетке [17–21]. Наличие сегнетоэлектрической тетрагональной фазы в наночастицах  $\text{BaTiO}_3$  подтверждают полосы  $247$  и  $303 \text{ cm}^{-1}$ , которые чувствительны к фазовому переходу сегнетоэлектрик–параэлектрик с повышением температуры [21]. Таким образом, при механохимическом синтезе формируются наночастицы кубической модификации титаната бария с включениями тетрагональной фазы и дефектов решетки — центров локальной симметрии тетрагональной фазы.

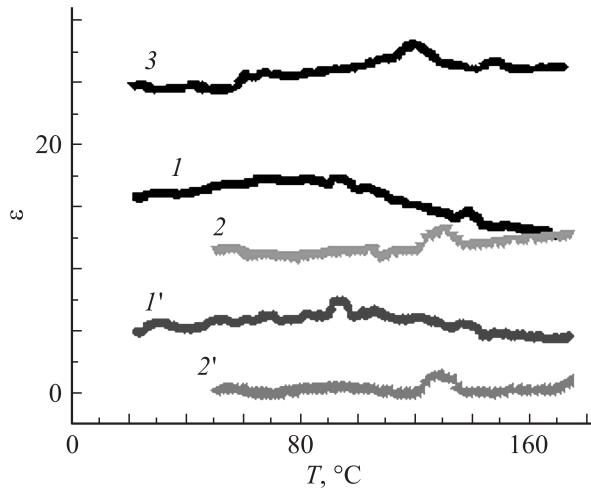
Образование тетрагональной фазы титаната бария в процессе механохимического синтеза подтверждают



**Рис. 5.** Спектры комбинационного рассеяния титанилоксалата бария до (1) и после механохимической обработки в течение 5 h (2) и последующей термообработки при 550°C (3).



**Рис. 6.** Кривые ДСК при охлаждении (*a*) и нагревании (*b*) титаната бария, полученного механохимической обработкой из смеси оксидов.



**Рис. 7.** Температурные зависимости действительной ( $1, 2, 3$ ) и мнимой ( $1', 2'$ ) частей диэлектрической проницаемости титаната бария, синтезированного механохимической обработкой из смеси оксидов ( $1, 1'$ ), последующего отжига при  $650^\circ\text{C}$  ( $2, 2'$ ) и при  $850^\circ\text{C}$  ( $3$ ).

кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На кривых проявляется гистерезис фазового перехода сегнетоэлектрик–парамагнетик с точкой Кюри  $T_C \approx 143^\circ\text{C}$  при нагревании и  $\sim 133^\circ\text{C}$  при охлаждении. Кроме того, на кривых ДСК проявляется несколько пиков при  $\sim 32, 48, 75$  и  $207^\circ\text{C}$  (рис. 6), которые, по-видимому, связаны с фазовыми превращениями и свидетельствуют о фазовой неоднородности структуры. Изменение энтальпии фазового перехода с  $T_C \approx 133^\circ\text{C}$  составляет  $\Delta H \approx 3 \text{ mJ/g}$ . Такая величина  $\Delta H$  существенно ниже значения  $\Delta H \approx 550 \text{ mJ/g}$ , полученного при фазовом переходе в однофазных частицах  $\text{BaTiO}_3$  с размером  $250 \text{ nm}$  и других условиях эксперимента [22]. Поэтому полученное в результате механохимического синтеза количество сегнетоэлектрической фазы можно оценить как незначительное.

Следует отметить: после термической обработки исходного титанилоксалата бария при температуре  $\sim 1200^\circ\text{C}$  получают практически однофазные сегнетоэлектрические частицы титаната бария, для которых  $\Delta H = 516 \text{ mJ/g}$ ,  $T_C \approx 127^\circ\text{C}$  при нагревании и  $\sim 123^\circ\text{C}$  — при охлаждении.

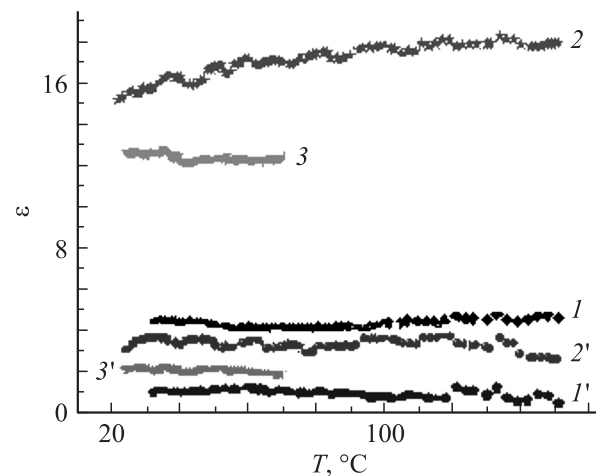
На температурных зависимостях действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости, полученных при нагревании и охлаждении для ТБ, приготовленного из смеси оксидов, фазовый переход проявляется как увеличение параметров  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в окрестности  $123\text{--}143^\circ\text{C}$ . При этом зависимости  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  при прямом и обратном ходе измерений значительно отличаются, что обусловлено отжигом адсорбированной воды и ОН-групп, связанных на поверхности, при повышении температуры. Отжиг диполей  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-групп понижает потери на поляризацию диполей величины  $\epsilon''$  и ослабляет отклик  $\epsilon'$  при  $T < 120^\circ\text{C}$ . На зависимостях  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$ , полученных при нагревании,

имеют место особенности поведения параметров при температурах, соответствующих пикам на кривых ДСК (рис. 7, кривые  $1, 1'$ ), а также немонотонный рост  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в диапазоне  $90\text{--}98^\circ\text{C}$ . После отжига поверхностных состояний воды и ОН-групп при  $650^\circ\text{C}$  значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  существенно понижаются (рис. 7, кривые  $2, 2'$ ). Вблизи фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  подчиняются закону Кюри–Вейсса:

$$\epsilon = \frac{C}{(T - T_0)},$$

где  $C$  — постоянная Кюри ( $C \approx (1\text{--}5) \cdot 10^3 \text{ K}$ ),  $T_0$  — характеристическая температура [23]. Отметим, что область выполнения этого закона для  $\epsilon'(T)$  (кривая  $1$ ) составляет  $90\text{--}170^\circ\text{C}$ . При этом величина параметра  $C$  значительно ниже значения  $\sim 10^5 \text{ K}$ , характерного для монокристаллических образцов [23] и может свидетельствовать о незначительном объеме тетрагональной фазы в частицах. После отжига порошка в течение  $3.5 \text{ h}$  при  $850^\circ\text{C}$  величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  существенно растут до значений  $25\text{--}30$  и  $9\text{--}15$  в интервале  $30 < T < 170^\circ\text{C}$  (рис. 7, кривая  $3$ ). Постоянная Кюри повышается до  $\sim 10^4 \text{ K}$ , что может указывать на рост объема сегнетоэлектрической фазы. Высокие значения  $\epsilon''$  и корреляция изменений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  показывают, что поведение диэлектрической проницаемости связано с возрастанием числа дипольных дефектов в частицах после отжига.

Механохимическая обработка ТОб формирует нанодисперсный  $\text{BaTiO}_3$  со значениями параметров  $\epsilon' = 4\text{--}6$  и  $\epsilon'' = 1.2\text{--}4.5$  в интервале температур  $30\text{--}160^\circ\text{C}$ . На температурных зависимостях  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , как правило, проявляются изменения параметров, связанные с фазовым переходом сегнетоэлектрик–параэлектрик с  $T_C \approx 133\text{--}139^\circ\text{C}$  и переходами вблизи  $\sim 32, 48, 75^\circ\text{C}$  (рис. 8, кривые  $1, 1'$ ).



**Рис. 8.** Температурные зависимости действительной ( $1, 2, 3$ ) и мнимой ( $1', 2', 3'$ ) частей диэлектрической проницаемости титаната бария, полученного механохимической обработкой титанилоксалата бария ( $1, 1'$ ) и последующего отжига при  $650^\circ\text{C}$  ( $2, 2'$ ) и отжига при  $850^\circ\text{C}$  ( $3, 3'$ ).

Обычная термическая обработка титанилоксалата бария при 700 и 800°C позволяет получать порошки  $\text{BaTiO}_3$  со значениями  $\epsilon' = 2-5$  и  $\epsilon'' = 0.2-2.3$  при  $30 < T < 160^\circ\text{C}$ . На температурных зависимостях слабо выражены изменения поведения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  вблизи  $T_C \approx 110^\circ\text{C}$ . Следовательно, наночастицы титаната бария, полученные с помощью механохимической обработки, имеют более высокие значения параметра  $\epsilon''$  и числа дипольных дефектов, чем частицы ТБ, полученные твердофазным синтезом. Отметим, что вблизи  $T_C$  поведение  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  для частиц, полученных обоими способами синтеза, можно аппроксимировать законом Кюри–Вейсса с постоянной Кюри  $C = (1-1.4) \cdot 10^3 \text{ K}$ .

Отжиг порошков  $\text{BaTiO}_3$ , проведенный при 850°C в течение 2.5 h и сопровождающийся залечиванием вакансий бария и титана, ведет к росту действительной и мнимой частей  $\epsilon$  до значений  $\epsilon' = 25-26$  и  $\epsilon'' = 10-12$ . Пропорциональный рост  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  после отжига вакансий в решетке указывает на увеличение числа дипольных дефектов, которые могут быть локализованы как на поверхности, так и в объеме частиц. Такие дипольные дефекты могут появиться при образовании пор, межзеренных границ, из-за агломерации частиц. Наряду с ростом  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  после отжига при 850°C постоянная Кюри изменяется до значения  $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ K}$ , что может свидетельствовать о слабом изменении объема сегнетоэлектрической фазы в частицах. При этом результаты ДСК свидетельствуют об уменьшении  $\Delta H$  до 1.6 mJ/g и понижении количества тетрагональной фазы в титанате бария после отжига при 850°C. Следовательно, рост  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  обусловлен дефектами, которые, по-видимому, появляются при образовании агломератов частиц, тогда как уменьшение количества сегнетоэлектрической фазы связано с ростом числа локальных дефектов, в том числе и тетрагональной симметрии, в объеме частиц.

Для изучения влияния ОН-групп, локализованных в кристаллической решетке с поверхности частиц, синтезированных путем механохимической обработки ТОб, отжигались связанные состояния воды и ОН-групп при 650°C в течение 2 h. Такой отжиг ведет к росту параметров частиц ТБ до значений  $\epsilon' = 15-18$  и  $\epsilon'' = 2.5-4$  в диапазоне  $30 < T < 160^\circ\text{C}$  (рис. 8, кривые 2, 2'). Последующий отжиг ОН-групп из кристаллической решетки при 850°C имеет следствием существенное падение диэлектрической проницаемости до  $\epsilon' = 12-13$  и  $\epsilon'' = 2-3$ , что подобно поведению  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  после отжига поверхностных состояний воды и ОН-групп и показывает значительный вклад ОН-диполей в величину  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (рис. 8, кривые 3, 3'). Таким образом, влияние отжига ТБ, синтезированного механохимическим способом из ТОб, на диэлектрическую проницаемость противоположно тому, что получено для ТБ, приготовленного из смеси оксидов. Это может быть связано с тем, что оксалатный ТБ обладает значительно более дефектной структурой, чем ТБ, синтезированный из смеси оксидов (на это указывают приведенные выше данные рентгенофазового анализа). Поэтому прокалывание при 650°C существенно упорядочивает его структуру

и способствует удалению углеродсодержащих примесей, что подтверждается как литературными данными [13], так и нашими результатами термогравиметрического анализа.

Отметим, что поведение параметров  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  после отжига ОН-групп и вакансий атомов металлов в наночастицах  $\text{BaTiO}_3$ , полученных термической обработкой и механохимическим синтезом из титанилоксалата бария и механохимическим синтезом из смеси оксидов бария и титана, идентично. При этом рост параметров  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  после отжига образцов ТБ, полученных термообработкой ТОб, сопровождается увеличением  $\Delta H$  и количества тетрагональной фазы, тогда как в образцах ТБ, полученных механохимическим методом, повышение параметров сопровождается уменьшением содержания сегнетоэлектрической фазы. Различие в поведении  $\epsilon'$ , вероятно, связано с различиями спектра объемных дефектов в частицах, возникающих при механической активации реакции синтеза вследствие сильной деформации кристаллической решетки. Подобное поведение параметра  $\epsilon''$  можно объяснить общей природой дипольных дефектов в образцах, возникающих из-за агломерации частиц при высоких температурах отжига.

Для исключения агломерации, спекания частиц и межзеренной диффузии дефектов порошок  $\text{BaTiO}_3$ , отожженный при 850°C, смешивался с нейтральным нанодисперсным диоксидом кремния (аэросил А-300, средний размер частиц 10 nm). Диэлектрические параметры нанокремнезема в диапазоне 25–170°C составляли  $\epsilon' = 2-2.2$  и  $\epsilon'' = 0.5-0.6$ , а параметры смеси соответственно 6.7–7.9 и 1.7–2.1.

Заключительный отжиг смеси частиц проведен при 1200°C в течение 4 h. Отжиг дефектов в титанате бария ведет к снижению действительной и росту мнимой частей  $\epsilon$  смеси до значений  $\epsilon' = 3.5-4.5$  и  $\epsilon'' = 2.4-3.5$  в интервале 25–170°C. Поведение  $\epsilon'$  согласуется с уменьшением  $\Delta H$  и объема тетрагональной фазы в частицах  $\text{BaTiO}_3$ . Рост  $\epsilon''$  связан с повышением потерь на поляризацию дефектов, по-видимому, за счет увеличения числа локальных искажений симметрии кристаллической решетки и связанных с ними дефектов, возникающих при залечивании вакансий.

Таким образом, отжиг ОН-групп из кристаллической решетки наночастиц  $\text{BaTiO}_3$ , полученных с помощью механохимической активации, ведет к росту количества сегнетоэлектрической фазы и понижению действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, тогда как отжиг вакансий металлов приводит к понижению объема тетрагональной фазы и увеличению количества дефектов. В частицах  $\text{BaTiO}_3$ , полученных обычной термической обработкой, отжиг вакансий металлов ведет к росту диэлектрических параметров и объема сегнетоэлектрической фазы.

Сравнение диэлектрических параметров в СВЧ-диапазоне для частиц  $\text{BaTiO}_3$ , полученных без механической активации реакции синтеза, в частности, зольгельной технологией, которая формирует частицы с

$\epsilon' = 17$  и  $\epsilon'' = 9$  [24], и механохимическим синтезом и термической обработкой ТОБ при 700–800°C показывает высокие значения  $\epsilon''$  и диэлектрических потерь в частицах с размером 12–27.5 nm для второго способа получения ТОБ. При этом более высокие значения  $\epsilon'$  для частиц, полученных в результате механической активации, также можно объяснить большим количеством дипольных дефектов в частицах.

## Заключение

Таким образом, механохимический синтез из титанил-оксалата бария и из смеси оксидов бария и титана позволяет получать наночастицы титаната бария, которые содержат как кубическую, так и тетрагональную модификацию кристаллической решетки. Спектр дефектов этих частиц, а также синтезированных обычной термообработкой  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  одинаков и включает гидроксильные группы, локализованные на поверхности и в объеме решетки, карбонаты, по-видимому,  $\text{CO}_3^{2-}$ , и локальные искажения решетки тетрагональной симметрии. Фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик проявляется после механохимического синтеза без термической обработки на кривых ДСК и температурных зависимостях действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Группы ОН, локализованные как на поверхности частиц, так и в кристаллической решетке, вносят значительный вклад в величину  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Отжиг ОН-групп ведет к пропорциональному понижению обеих частей диэлектрической проницаемости и сопровождается ростом количества сегнетоэлектрической фазы. Высокотемпературный отжиг вакансий бария и титана, наоборот, приводит к повышению обеих частей диэлектрической проницаемости, обусловленному ростом числа дефектов при агломерации частиц. После отжига значения диэлектрических параметров частиц не зависят от способа получения и исходных реагентов и составляют  $\epsilon' = 20\text{--}26$  и  $\epsilon'' = 4.5\text{--}12$ . При этом рост параметров  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  сопровождается уменьшением объема сегнетоэлектрической фазы. Ослабление агломерации частиц при отжиге ведет к падению  $\epsilon'$  и повышению  $\epsilon''$ . Поведение диэлектрических параметров коррелирует с уменьшением объема тетрагональной фазы с ростом числа дефектов в частицах из-за увеличения содержания локальных искажений решетки при залечивании вакансий и связанных с ними дефектов.

## Список литературы

- [1] Pitham C., Hennings D., Wases R. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. Vol. 2. N 1. P. 1–14.
- [2] Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. // Rev. Mod. Phys. 2005. Vol. 77. N 4. P. 1083–1130.
- [3] Frey M.H., Payne D.A. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N 5. P. 3158–3168.
- [4] Ren S.B., Lu C.J., Liu J.S. et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N 20. P. R14337–R14339.
- [5] Boldyrev V.V. // Mater. Sci. Forum. 1996. Vol. 225–227. P. 511–520.
- [6] Зырянов В.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 8. С. 107–137.
- [7] Xue J., Wang J., Wan D. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. N 1. P. 232–234.
- [8] Громов О.Г., Кузьмин А.П., Кунишина Г.Б. и др. // Неорг. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 212–217.
- [9] Brzozovski E., Castro M.A. // Thermochim. Acta. 2003. N. 1–2. P. 123–129.
- [10] Зажигалов В.А., Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Кузнецова Л.С. // Неорг. материалы. 2008. Т. 44. № 6. С. 734–739.
- [11] Гусаров В.В. // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 12. С. 1959–1964.
- [12] Stojanovic B.D., Simoes A.Z., Paiva-Santos C.O. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. N 12. P. 1985–1989.
- [13] Wada S., Narahata M., Hoshina T. et al. // J. Mat. Sci. 2003. Vol. 38. N 12. P. 2655–2660.
- [14] Huang L., Chen Z., Wilson J.D. et al. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. N 3. P. 034316.
- [15] Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 604 с.
- [16] Брандт А.А. Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: Физматлит, 1963. 336 с.
- [17] Zhang Xu-P., Xu L.-Li, Wang Q.-L. // J. China Univ. Mining and Technol. 2007. Vol. 17. N 4. P. 0576–0581.
- [18] Almeida A.F.L., Fechine P.B.A., Sasaki J.M. et al. // Solid State Sci. 2004. Vol. 6. N 3. P. 267–278.
- [19] Wada M., Ohruki T. // Physica B. Condensed Matter. 1996. Vol. 219–220. P. 635–637.
- [20] Hoshina T., Kakemoto H., Tsurumi T. et al. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. N 5. P. 054311–8.
- [21] Smith M.B., Page K., Siegrist T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. N 22. P. 6955–6963.
- [22] Badheka P., Qi L., Lee B. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. N 8. P. 1393–1400.
- [23] Лайнес М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981. 736 с.
- [24] Wang G., Chen X., Duan Y., Liu S. // J. Alloys and Comp. 2008. Vol. 454. N 1–2. P. 340–346.