

06,04

Установление области несмешиваемости титаната бария и титаната кальция при образовании керамики

© Р.А. Петров, О.В. Малышкина[✉], А.И. ИвановаТверской государственный университет,
Тверь, Россия[✉] E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 января 2026 г.

В окончательной редакции 9 марта 2026 г.

Принята к публикации 29 апреля 2026 г.

Изготовлены и исследованы образцы керамики на основе титаната бария и титаната кальция $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ с x в диапазоне 1–0. На основе анализа элементного состава полученной керамики показано, что в твердый раствор титанат кальция-бария кальций входит только с $x < 0.25$. В решетке $BaTiO_3$ только часть ионов бария (до 25 mol.%) можно заменить ионами кальция. При $x \geq 0.25$ избыток $CaTiO_3$ рекристаллизуется отдельными зернами, т.е. образуется композит $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3-CaTiO_3$. На основе исследования дисперсии диэлектрической проницаемости в температурном диапазоне 30–160 °С установлено, что температура Кюри твердого раствора $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x < 0.25$) выше, чем у керамики чистого $BaTiO_3$, тогда как присутствие избытка $CaTiO_3$ понижает температуру Кюри, с одновременным подавлением сегнетоэлектрических свойств. Малые концентрации Ca ($x < 0.25$) способствуют стабилизации диэлектрических свойств в области низких частот (до 100 Hz).

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, бессвинцовые материалы, твердый раствор, структура зерен, дисперсия диэлектрической проницаемости.

DOI: 10.61011/FTT.2026.04.63321.8998

1. Введение

Керамика титаната бария $BaTiO_3$ (BT) — одна из первых сегнетоэлектрических керамик, полученная еще в середине XX в. [1,2]. В связи со сравнительно низкой температурой фазового перехода, по сравнению с температурой керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС), для практического применения в качестве пьезоэлектрических преобразователей ее используют только в качестве добавки к системе ЦТС [3,4]. Недостатком материала ЦТС является высокое содержание свинца, которое создает опасность при обработке, ограничивает применение и представляет потенциальную экологическую опасность при утилизации. Проблема поиска альтернативы материалу ЦТС заставляет вернуться к уже изученным материалам, и путем модификации состава попытаться устранить те недостатки, которые в свое время помешали их широкому практическому применению в качестве пьезопреобразователей. Для керамики BT это означает найти способ повышения температуры фазового перехода.

У сегнетоэлектриков со структурной формулой типа $A_xB_yO_z$, к которым относится BT, температуру фазового перехода можно варьировать путем частичной замены ионов позиций A и/или B. Уже первые исследования [2,5] показали, что частичная замена в BT ионов бария ионами стронция или ионов титана ионами олова понижает температуру фазового перехода. Легирование редкоземельными металлами также не привело к значимому результату [6]. В то же время, согласно температурным исследованиям твердых растворов ниобата бария-стронция

и ниобата бария-кальция [7,8], замена ионов бария ионами кальция приводит к повышению температуры Кюри. В связи с этим представляет интерес замена ионов бария ионами кальция в керамике BT. Использование титаната кальция $CaTiO_3$ (CT) в сочетании с BT может быть также интересно в связи с тем, что, согласно [9], у CT отсутствует заметная диэлектрическая дисперсия, что делает его перспективным в практическом применении. Поскольку CT обладает сегнетоэлектрическими свойствами ниже 4.2 K [10], на этот материал практически не обращают внимания в поиске новых модификаций сегнетоэлектрических керамик: имеются только отдельные публикации, в которых обсуждается возможность индуцирования в CT сегнетоэлектрических свойств, на основе расчетов „из первых принципов“ [11].

Здесь стоит отметить, что для металлических твердых растворов разделение на неограниченные и ограниченные твердые растворы является общеизвестным [12]. Для них имеет место так называемая область *несмешиваемости*, когда замещающий атом может заменять только небольшую часть атомов основного состава. В случае керамических твердых растворов сложных оксидов этот вопрос досконально поработан для материалов на основе цирконата-титаната свинца и ниобата натрия-калия. Для керамики титаната бария-кальция в литературе существует только оценка пределов растворимости в твердых растворах оксидов со структурой перовскита, проведенная на основе теоретических расчетов [13]. Несмотря на то, что монография [13] опубликована в 1999 г., подтверждение соответствия расчетов эксперименту для керамики твердого рас-

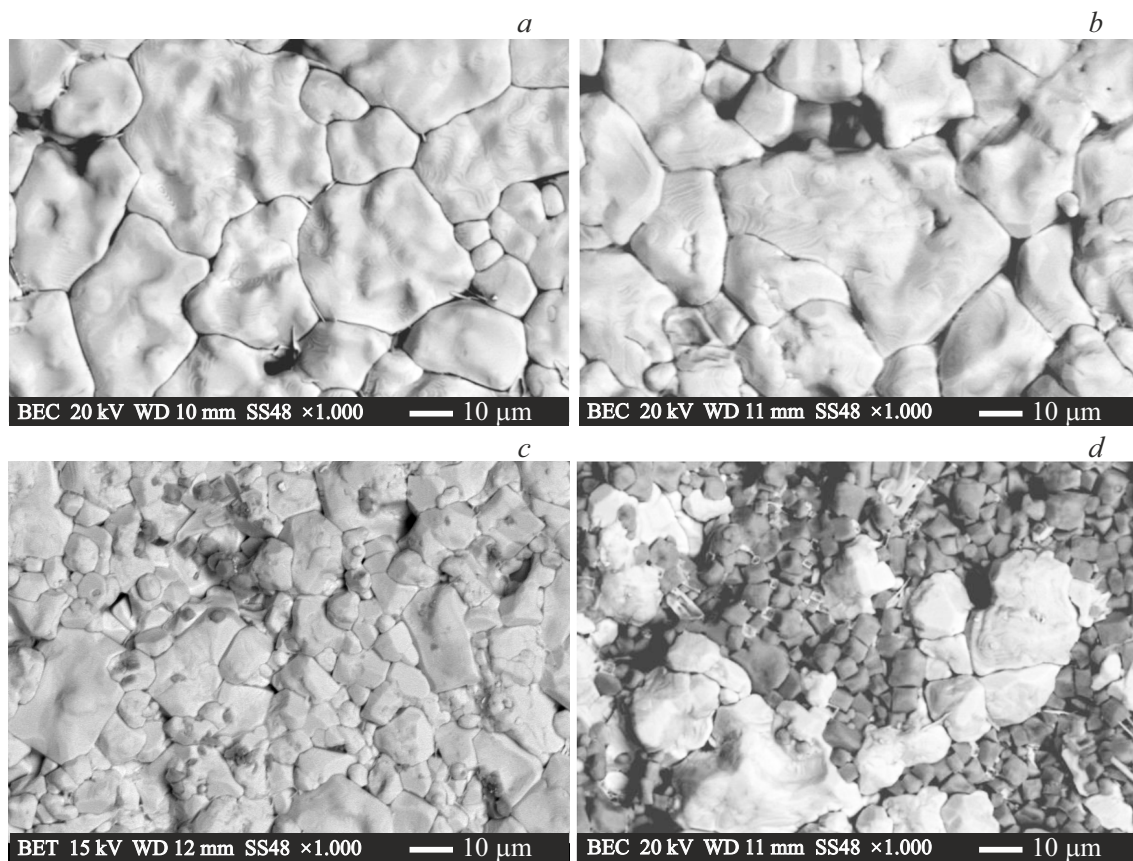


Рис. 1. РЭМ-изображения структуры зерен керамик *a*) ВТ, *b*) ВСТ_{0,2}, *c*) ВСТ_{0,25} и *d*) ВСТ_{0,7}, полученные в режиме BSE. Масштабная метка 10 μm.

творца CaTiO₃-BaTiO₃ дано в ней ссылкой на статью 1959 г. [14], в которой описаны твердые растворы оксидов CaO-BaO-TiO₂ и представлена их диаграмма состояния. Из текста статьи [14] не следует, что авторы получили и исследовали твердый раствор CaTiO₃-BaTiO₃; в то же время, при обсуждении ограниченной растворимости, ими утверждается, что до определенных пределов растворение составов CaTiO₃ и BaTiO₃ взаимно (т.е. BaTiO₃ растворяется в CaTiO₃ так же, как CaTiO₃ в BaTiO₃). Наши исследования [15] по изготовлению образцов керамики твердого раствора титаната бария-кальция Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (ВСТ_{*x*}) в различных процентных соотношениях Ca:Ba (с шагом $x = 0.1$) показали, что когда концентрация CaTiO₃ в исходной заготовке превышала 0.3, он начинал кристаллизоваться в процессе спекания в отдельные зерна, т.е. растворения BaTiO₃ в CaTiO₃ при малой концентрации бария (больших x) не происходило.

Целью настоящей работы являлось уточнение области несмешивания составов CaTiO₃ и BaTiO₃, для чего были изготовлены образцы керамики на ВСТ_{*x*} в интервале $0.2 < x < 0.3$ с шагом 0.01, а также выявление влияния Са на дисперсию диэлектрической проницаемости и температуру Кюри ВТ составов ВСТ_{*x*} в интервале $0 \leq x \leq 1$.

Образцы были изготовлены и исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

2. Изготовление и структура образцов

В отличие от керамики цирконата-титаната свинца, шихта для синтеза которого состоит только из оксидов металлов [4], что позволяет проводить смешение всех компонент на стадии синтеза, общепринятым методом получения керамики BaTiO₃, согласно [1], является твердофазный синтез из оксида титана и карбоната бария. Это обусловлено тем, что, как отмечено авторами [1], свойства титаната бария очень чувствительны к влиянию химических реакций в процессе синтеза материала. Температура разложения карбонатов сильно зависит от атомной массы составляющего его металла [12,16]. Так, согласно [16], температура разложения карбоната бария — 1450 °С, карбоната кальция — 825 °С. Следовательно, проведение одновременного синтеза титаната бария и титаната кальция может привести к неконтролируемым потерям кальция. В связи с этим, для получения твердого раствора ВТ-СТ синтез исходных составов ВТ и СТ осуществлялся нами раздельно по стандартной керамической технологии при температурах 1350 и 700 °С

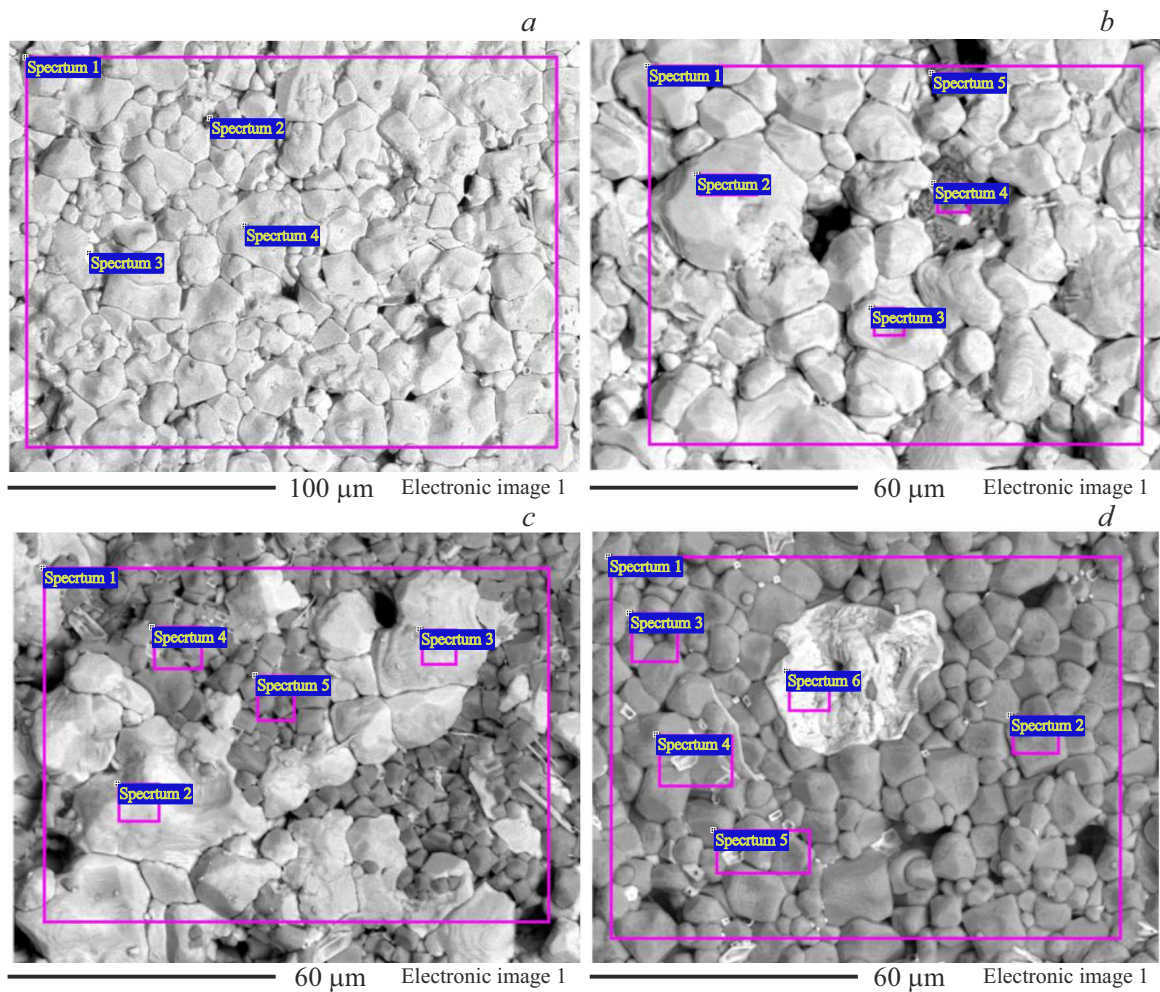


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности керамик *a)* $\text{BST}_{0,2}$, *b)* $\text{BST}_{0,3}$, *c)* $\text{BST}_{0,7}$ и *d)* $\text{BST}_{0,9}$, полученное в режиме BSE, с указанием областей, по которым снимались спектры для анализа элементного состава. Масштабная метка: (*a*) — $100\ \mu\text{m}$, (*b*)–(*d*) — $60\ \mu\text{m}$.

соответственно. Смещение компонент в определенных пропорциях осуществлялось только на конечной стадии, перед прессованием заготовки. Образцы $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ спекались при $1300\ ^\circ\text{C}$.

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL 6510LV в ЦКП ТвГУ. Элементный состав определялся методом энергодисперсионного анализа (Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments) в режиме отраженных электронов (back-scattered electrons, BSE), позволяющем выявлять композиционный контраст. Разница в световом контрасте различных областей свидетельствует о различных структурных фазах и/или элементных составах.

На РЭМ-изображениях зерен (рис. 1), сделанных в данном режиме, четко видны зерна разного контраста, присутствующие у образцов ВСТ при содержании СТ 25% и более (рис. 1, *c* и *d*). Анализ элементного состава (см. таблицу и рис. 2) показал, что мелкие темные зерна, имеющие форму, близкую к кубической, состоят только из СТ.

Следует отметить незначительный избыток по кислороду в подавляющем большинстве анализируемых участков, что свойственно как кристаллам (см., например, [17]), так и керамикам, кристаллизация (рекристаллизация) которых осуществляется в стандартной атмосфере с присутствием кислорода.

Состав значительно более крупных светлых зерен (рис. 1, *b*–*d*, рис. 2) — ВСТ (см. таблицу). Их форма и размер аналогичны форме и размеру зерен чистого ВТ (рис. 1, *a*). Спектр 1 (см. таблицу) для всех составов BST_x брался по всему полю зрения РЭМ (рис. 2), в нем четко прослеживается увеличение процентного содержания кальция с увеличением x . В спектрах, соответствующих темным зернам (спектр 4, рис. 2, *b*; спектры 4 и 5, рис. 2, *c*; спектры 2–5, рис. 2, *d*), барий отсутствует, следовательно, состав этих участков соответствует титанату кальция. С увеличением процентного содержания кальция (x) в BST_x , концентрация кальция в темных областях практически не увеличивается, а имеет место только увеличение объема данных областей. Аналогично, элементный состав светлых зерен соот-

Элементный состав (mol.%) участков поверхности керамики ВСТ_x. Области, по которым проводился анализ спектров, представлены на рис. 2

Элемент	O	Ca	Ba	Ti
Состав ВСТ _{0.2}				
Спектр 1	66.4	2.7	14.8	16.1
Спектр 2	60.7	3.6	20.6	15.1
Спектр 3	57.6	3.0	21.4	18.0
Спектр 4	69.3	2.5	13.1	15.1
Состав ВСТ _{0.3}				
Спектр 1	66.4	4.2	12.7	16.6
Спектр 2	63.5	4.0	14.0	18.6
Спектр 3	61.9	4.2	14.6	19.2
Спектр 4	68.7	14.2	–	17.2
Спектр 5	70.9	12.9	–	16.2
Состав ВСТ _{0.7}				
Спектр 1	65.1	9.3	8.7	17.0
Спектр 2	68.5	3.7	12.9	15.0
Спектр 3	61.9	4.5	15.2	18.4
Спектр 4	72.3	12.4	–	15.3
Спектр 5	65.1	15.3	–	19.6
Состав ВСТ _{0.9}				
Спектр 1	67.4	14.2	2.4	16.0
Спектр 2	73.8	12.5	–	13.7
Спектр 3	65.8	16.6	–	17.6
Спектр 4	69.8	13.8	–	16.5
Спектр 5	71.2	13.7	–	15.1
Спектр 6	56.4	5.9	18.4	21.3

ветствует твердому раствору титаната бария-кальция и практически не изменяется с увеличением x , начиная с ВСТ_{0.25}.

3. Диэлектрическая проницаемость

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости проводились в широком температурном интервале, от комнатной температуры ($\sim 25^\circ\text{C}$) до 150°C . Диэлектрические спектры снимались с использованием фазочувствительного измерителя иммитанса Вектор-175 в режиме непрерывного нагрева образца со скоростью не более $1^\circ/\text{min}$. Текстовые файлы частотных зависимостей, записанные на Вектор-175, содержат полную информацию по комплексному сопротивлению, проводи-

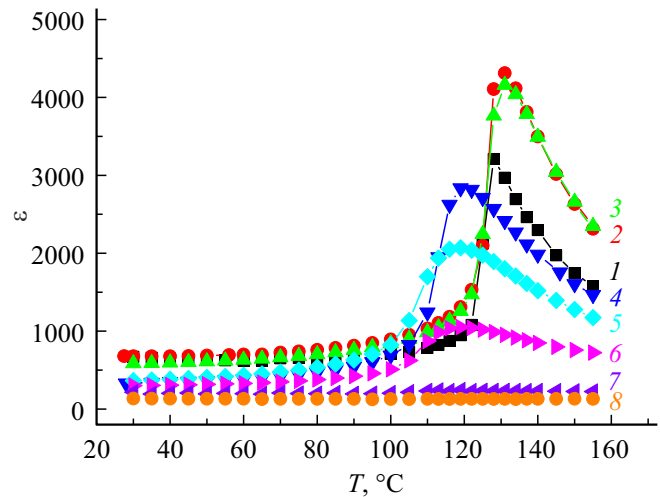


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов ВТ (кривая 1), ВСТ_{0.1} (2), ВСТ_{0.2} (3), ВСТ_{0.3} (4), ВСТ_{0.4} (5), ВСТ_{0.7} (6), ВСТ_{0.8} (7) и СТ (8). Частота измерения 1 kHz.

мости и емкости, что позволяет проводить анализ температурных и дисперсионных зависимостей комплексных диэлектрических характеристик.

На графиках температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 3) очень четко видно различие между образцами керамики ВСТ, состоящими только из зерен твердого раствора ВТ-СТ, и образцами, которые, как было показано выше на основе РЭМ исследований, являются композитами ВСТ-СТ. У твердых растворов ВТ-СТ (кривые 2 и 3 на рис. 3) значение диэлектрической проницаемости выше, чем у чистого ВТ (кривая 1 на рис. 3), а положение максимума смещено на 5° в область высоких температур и не зависит от соотношения Ва:Са в твердом растворе ВСТ. Тогда как у композита ВСТ-СТ (кривые 4–6 на рис. 3) температура максимума смещена в область более низких температур на 10° , а значение диэлектрической проницаемости уменьшается с увеличением процентного содержания фазы чистого СТ. Ход температурных зависимостей диэлектрической проницаемости композитов ВСТ_{0.8} (кривая 7 на рис. 3) и ВСТ_{0.9} практически не отличается от чистой керамики СТ (кривая 8 на рис. 3).

Для детального анализа влияния СТ на дисперсионные процессы, протекающие в образцах твердого раствора ВТ-СТ и композитах ВСТ-СТ, были построены частотные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренной с использованием Вектор-175 (рис. 4).

Кроме общего уменьшения значений диэлектрической проницаемости с ростом концентрации СТ, на дисперсионных зависимостях наблюдается принципиальное различие в поведении частотных зависимостей в области низких (до 100 Hz) и высоких (выше 1 MHz) частот (рис. 4). Если у керамики ВТ на низких частотах (до 30 Hz) диэлектрический отклик имеет большую флукуационную составляющую (рис. 4, а), то введение в

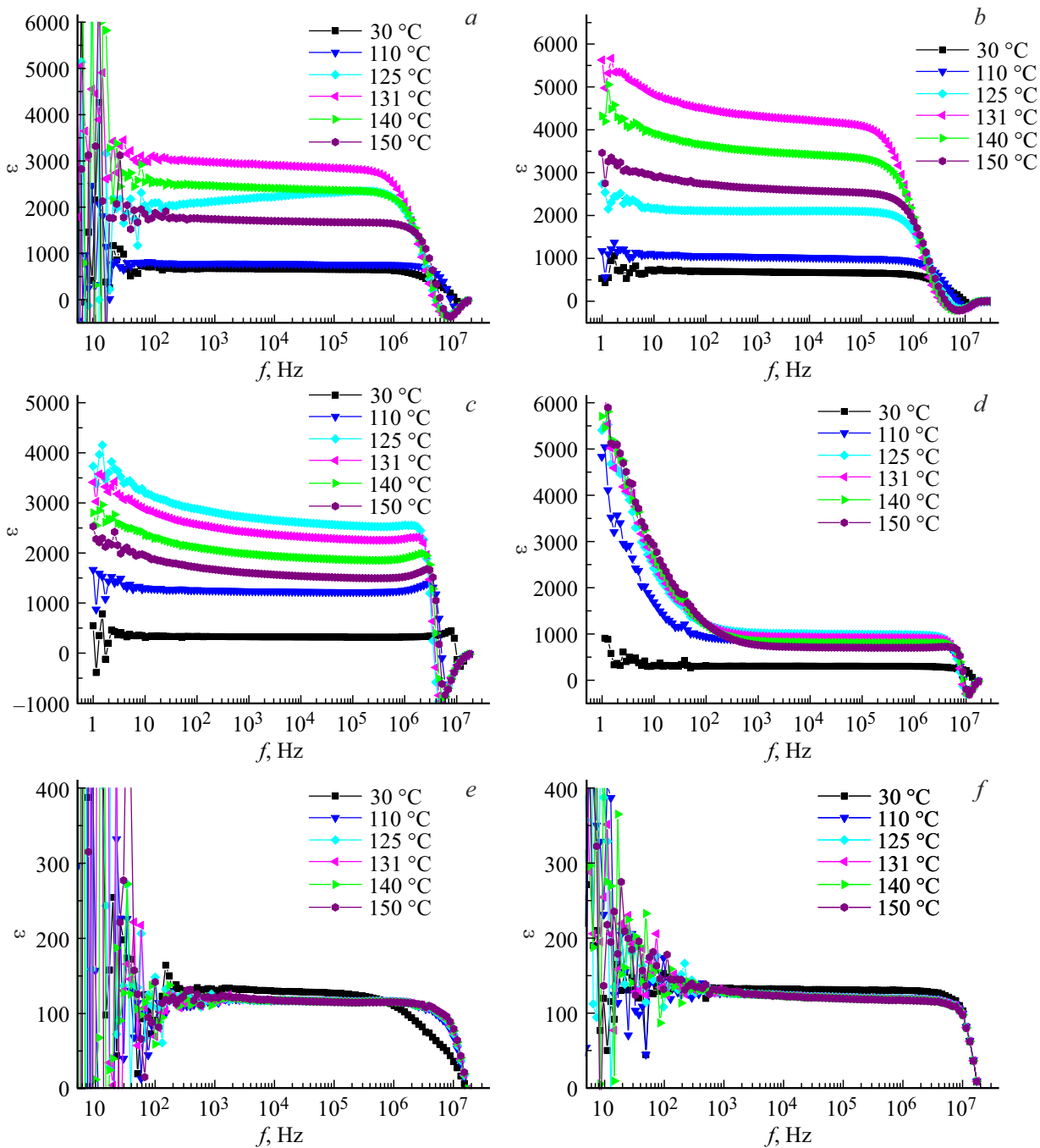


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов *a)* VT, *b)* VCT_{0.1}, *c)* VCT_{0.3}, *d)* VCT_{0.7}, *e)* VCT_{0.9} и *f)* СТ при различных температурах.

кристаллическую решетку VT уже 10% Ca способствует стабилизации диэлектрического отклика в низкочастотном диапазоне (рис. 4, *b*). В то же время, у чистого СТ, как и у композита ВСТ-СТ с большой концентрацией Ca ($x \geq 0.8$), флуктуации диэлектрической проницаемости имеют место до частот ~ 300 Hz. Такое поведение диэлектрической проницаемости, по всей видимости, можно объяснить вкладом в диэлектрический отклик низкочастотных колебаний объемных зарядов по границам зерен СТ.

На поведение диэлектрического отклика керамики VCT_{*x*} ($x < 0.24$) на средних и высоких ($10^6 - 10^7$ Hz) частотах присутствие СТ влияния не оказывает. При повышении в образце концентрации СТ, т.е. при переходе от твердого раствора к композиту, спад диэлектрической проницаемости в области высоких частот становится более резким и приходится на очень узкий диапазон частот, частота которого повышается от 3 MHz у VCT_{0.3} до 20 MHz у VCT_{0.9} (рис. 4, *c-e*). На низких частотах у композита ВСТ с повышением концентрации

Са наблюдается рост диэлектрической проницаемости, что, согласно [18], может свидетельствовать о вкладе в диэлектрический отклик низкочастотной проводимости.

4. Заключение

Показано, что процесс рекристаллизации зерен для твердого раствора $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ возможен только при малых значениях x — 0.24 и менее. В этом случае вхождение Са непосредственно в кристаллическую структуру керамики $BaTiO_3$ приводит к незначительному повышению температуры Кюри и стабилизации диэлектрической проницаемости в области частот от 1 до 100 Гц. Авторы [9,11] на основе расчетов из первых принципов показали, что у титаната кальция могут быть реализованы структурные фазы, допускающие сегнетоэлектричество за счет искажений кристаллической решетки в результате соответствующего наклона октаэдров TiO_6 . Тетрагональная фаза — за счет противофазного наклона вдоль одной оси, и орторомбическая — за счет дополнительного, в данной фазе, наклона вдоль второй оси. По всей видимости, к таким искажениям решетки приводит вхождение ионов Са в структуру $BaTiO_3$ до 24 mol.%. В этом случае Са занимает места ионов Ва, не изменяя симметрии кристаллической решетки последнего. В результате, вместо „подавления“ сегнетоэлектрического фазового перехода, что имеет место при введении в $BaTiO_3$ состава $SrTiO_3$, наблюдается его „усиление“. В эксперименте это проявляется в увеличении значений диэлектрической проницаемости и повышении температуры Кюри.

Тот факт, что избыток $CaTiO_3$ (его присутствие в исходной смеси более чем 25 %) кристаллизуется отдельными зернами, означает невозможность дальнейшего искажения кристаллической решетки. В этом случае поликристаллиты чистого $CaTiO_3$ не проявляют сегнетоэлектрических свойств и „подавляют“ фазовый переход с ростом их концентрации в композите ВСТ-СТ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с. [B. Jaffe, W.R. Cook Jr, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Elsevier Inc. (1971).]
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов. ЖТФ **24**, 8, 1375 (1954).
- [3] K. Uchino. Advanced piezoelectric materials: Science and technology. Woodhead Publishing Ld, Oxford (2010). 696 p.
- [4] В.А. Головин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчинова. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. Техносфера, М. (2013). 272 с.
- [5] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов. Доклады АН СССР **XCVI**, 1, 53 (1954).
- [6] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova. J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 12, 1997 (2000).
- [7] T. Lukaszewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski. J. Crystal Growth **310**, 7–9, 1464 (2008).
- [8] О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz. ФТТ **56**, 9, 1763 (2014). [O.V. Malyshkina, V.S. Lisitsin, J. Dec, T. Łukasiewicz. Phys. Solid State **56**, 9, 1824 (2014).]
- [9] V. Železný, E. Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D.E. Usvyat, V.V. Lemanov, A.A. Volkov. Phys. Rev. B **66**, 22, 224303 (2002).
- [10] H. Moriwake, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, H. Taniguchi, M. Itoh, I. Tanaka. Phys. Rev. B **84**, 10, 104114 (2011).
- [11] C.-J. Eklund, C.J. Fennie, K.M. Rabe. Phys. Rev. B **79**, 22, 220101 (2009).
- [12] Г. Реми. Курс неорганической химии, т. 1. Мир, М. (1972). 824 с.; Т. 2. (1966). 836 с. [H. Remy. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Leipzig (1961).]
- [13] В.П. Сахненко, Н.В. Дергунова, Л.А. Резниченко. Энергетическая кристаллография твердых растворов соединений кислородно октаэдрического типа и моделирование керамических материалов. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону (1999). 324 с.
- [14] Э.Ж. Фрайденфельд, А.А. Апенгис, В.Я. Фрицберг. Изв. вузов. Физика **2**, 4, 68 (1959).
- [15] О.В. Малышкина, А.И. Иванова, К.С. Карелина, Р.А. Петров. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **12**, 652 (2020).
- [16] В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, О.Г. Громов, В.Т. Калинин. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. Изд-во Кольского научного центра РАН, Апатиты (2009). 153 с.
- [17] O. Malyshkina, A. Ivanova, Y. Malyskin, A. Folomeeva, M. Shashkov, J. Dec. Ferroelectrics **511**, 1, 76 (2017).
- [18] Н.Е. Малышева, Е.В. Дьякова, О.В. Малышкина. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **15**, 481 (2023).

Редактор Е.В. Толстякова