

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

**КОВАЛЕНКО ОЛЬГА АНАТОЛІЇВНА**

УДК 544.34; 54.057; 544.3.032; 544.021; 544.016.2; 544.023.5

**ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ІЗО- ТА АНІЗОТРОПНИХ НАНОСТРУКТУР  
ТИТАНАТУ БАРІЮ**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2024

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті Проблем Матеріалознавства ім. Францевича Національної Академії Наук України (Україна), Інституті Йозефа Стефана (Словенія) та Університеті Гронінгена (Нідерланди)

Науковий керівник: академік НАН України, доктор технічних наук, професор, заступник директора інституту з наукової роботи Рагуля Андрій Володимирович  
Інститут Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук доцент Сокольський Георгій Володимирович, в.о.зав. кафедри фізичної хімії  
Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту ім. Ігоря Сікорського»

доктор хімічних наук Солопан Сергій Олександрович  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,

Захист відбудеться 24 січня 2024 р. о 14:00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Омеляна Пріцака, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 03142, м. Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3.

Автореферат розісланий „ ” \_\_\_\_\_ 2023 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради  
Д 26.207.02  
доктор хімічних наук

В. П. Красовський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сучасний розвиток науки, зокрема, в сфері мікроелектроніки, вимагає постійного вдосконалення існуючих технологій для отримання передового матеріалу з заданими структурно-морфологічними характеристиками. Серед них особливе місце займають керамічні наноструктурні матеріали зі структурою типу перовскіту, які, крім традиційних застосувань в елементах пасивної електроніки (таких як багатошарові конденсатори), протягом останнього десятиліття отримали нові призначення в сучасній фотовольтаїці, фотокаталізі, сенсорах, електрохімічних джерелах струму, нелінійної оптиці та ін. Цей великий сегмент ринку виробів, що швидко розвивається, свідчить про актуальність створення нових наноматеріалів із структурою типу перовскіту. Для кожного з нових застосувань потрібні наночастинки певної форми і розмірів., що, своєю чергою, залежать від методу та параметрів синтезу. Використання сферичних наночастинок дозволяє отримати матеріал з високою щільністю, а отже зменшити товщину шару на його основі та покращити кінцевий продукт. Використання анізотропних, тобто одно- та двовимірних наночастинок, дозволяють вивчати динаміку та фізику домену, а також більш чутливе управління електричними, оптичними та магнітними властивостями. Для отримання рівновісних наночастинок з високим контролем розмірів та високим виходом продукту широко застосовують метод Пекіні, однак літературні дані щодо оптимального рН розчину для повного осадження стабільного стехіометричного комплексу прекурсору варіюється в широкому інтервалі рН (1 – 5), а його вплив на склад осадженого комплексу, характер термічного розкладу та характеристику кінцевого продукту недостатньо вивчений та потребує більш детального розгляду. Для синтезу наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  більш складної структури та форми найбільш перспективним буде гідротермальний метод, однак конкуренція механізмів кристалізації розчинення-осадження та *in-situ* призводить до формування переважно мезокристалів з розвинутою пористою структурою. Натомість, мало робіт присвячено умовам синтезу та механізму формування одновимірних монокристалічних наночастинок з нецентросиметричною структурою на основі структур типу перовскіту, а також дослідженню фізико-хімічних та електричних властивостей його проміжних сполук. Тому актуальним завданням для наукового дослідження є вивчення фізико-хімічних явищ, механізмів переносу та процесів, які відбуваються при синтезі наноструктур на основі  $\text{BaTiO}_3$  та дозволяють контролювати розмір, морфологію і хіральність нанокристалів, а, отже, дозволяють отримати новітні перспективні наноматеріали з заданими властивостями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** В дисертаційній роботі представлено результати досліджень, проведені автором за час його роботи в Інституті проблем матеріалознавства імені Францевича НАН України в межах держбюджетної теми «Кінетичні закономірності ущільнення і структуроутворення ансамблів наночастинок у процесах колоїдного формування під впливом зовнішніх полів», (2015-2018), державний реєстраційний номер: 0115U002109. Окрім того, частина експериментальних результатів була отримана під час закордонних стажувань:

Проект Програми Горизонт 2020 № 778072-ENGIMA-H2020-MSCA-RISE-2017, стажування у Інституті Йозефа Стефана (Любляна, Словенія);

Проект Програми Горизонт 2020 № 872631-MELON-H2020-MSCA-RISE-2019, стажування в університеті Гронінгена (Гронінген, Нідерланди).

**Метою дисертаційної роботи** є встановлення закономірностей структуроутворення нанодисперсних порошків на основі титанату барію в гідротермальних умовах, а також в умовах термічного розкладу органічного комплексу на основі йонів металів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити ряд завдань:

- Визначити фізико-хімічні закономірності формування наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  різної морфології (сферичні, одно- та двовимірні) та симетрії (кубічна, тетрагональна), отриманих методами високотемпературного розкладу нестійких прекурсорів (метод Пекіні) і гідротермального високотемпературного гідролізу прекурсорів.
- Встановити вплив рН середовища та концентрації реагентів в методі Пекіні на склад осадженого органічного прекурсору, а також на характер його термічного розкладу та характеристику кінцевого продукту.
- Дослідити вплив умов гідротермального синтезу на розвиток структури та морфології наночастинок на основі  $\text{BaTiO}_3$
- Дослідити механізм утворення анізотропних структур  $\text{BaTiO}_3$
- Дослідити електричні властивості отриманих наночастинок на основі  $\text{BaTiO}_3$ .

**Об'єктом дослідження** є сферичні наночастинки, одно- та двовимірні кристалічні наноструктури  $\text{BaTiO}_3$  кубічної і тетрагональної сингонії, а також їх проміжні сполуки.

**Предметом дослідження** є фізико-хімічні закономірності формування нанорозмірних частинок титанату барію різної форми та розмірів методами Пекіні та гідротермального синтезу.

**Методи дослідження.** Фазовий склад, кристалічну структуру, а також розміри кристалітів отриманого нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$  визначали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА). Визначення стехіометрії прекурсора проводили за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу. Ізоелектричну точку визначали на основі досліджень  $\zeta$ -потенціалу розчинів в діапазоні рН розчину 1 – 12 методом динамічного світлорозсіювання. Структуру пластинчастого прекурсору досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧС). Мікроструктуру та атомну структуру стержнеподібного зразка досліджували за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Морфологію та розміри наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Для елементного аналізу проводили енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (ЕДС). Характер термічного розкладу гідротермально отриманих органічних проміжних сполук досліджували за допомогою термогравіметрії, диференціального термічного аналізу та мас-спектрометрії. Дослідження доменної структури стержнів  $\text{BaTiO}_3$ , отриманих гідротермальним методом, проводилися на основі даних п'єзосилової мікроскопії (ПСМ) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Орієнтацію кристалів досліджено на основі даних дифракції ліній Кікучі. Для отримання вольт-амперної характеристики отриманих зразків проводилися дослідження електричних властивостей даних наночастинок в середині скануючого електронного мікроскопу з використанням маніпуляторів та системи для характеризації напівпровідників.

#### **Наукова новизна отриманих результатів**

1. Встановлено зв'язок між умовами осадження (рН розчину та концентрація реагентів) титаніл-оксалатних комплексів та характером їх термічного розкладу. Показано, що за умов рН = 1 та концентрації реагентів 1.5 М формуються оксалатні комплекси з мінімальною кількістю гідроксильних груп, з формулою  $\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{(2-2x)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0-1$ ), що за неізотермічного режиму термічної обробки дозволяє отримати монофазну сполуку  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами частинок 25 нм за температури 720 °С. Показано, що зменшення гідроксильних груп у структурі, зниження

температури розкладу прекурсор, застосування неізотермічного режиму розкладу проміжної сполуки, а також забезпечення умов  $Va/Ti < 1$  обумовлює формування дрібніших кристалітів (22 нм) та розмірів частинок (25 нм) за нижчої температури (720 °C). Вміст фази  $VaTiO_3$  в багатофазній системі та розміри агрегатів наночастинок  $VaTiO_3$  демонструють пряму залежність від співвідношення  $Va/Ti$ . Зниження температури розкладу прекурсор від 720°C до 630°C, а також зменшення розмірів частинок від 22 нм до 8 нм можливо за рахунок зменшення швидкості нагріву від 10 °C/хв до 2.5 °C/хв.

2. Вперше показано синергізм від'ємності заряду на поверхні частинки за низького рН середовища (1) та підвищеної кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу за умов високої концентрації реагентів (1.5 М) у формуванні гексагональних двовимірних структур  $VaTiO_3$ . Експериментально підтверджено гіпотезу щодо наслідування формою агрегатів структури осадженої двовимірної гексагональної оксалато-зв'язаної біметалічної матриці з бідентантним характером зв'язку оксалатного ліганду та йонів металу, за умов суттєвого перенасичення розчину йонами оксалату та збільшення кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу.

3. Вперше показано вплив параметрів гідротермального синтезу (природа та концентрація вихідного реагенту та розчинника, співвідношення  $Na/Va$ , тривалість процесу, перемішування) на анізотропію структури кристалів  $VaTiO_3$ . Показано, що отримання однофазних наностержнів  $VaTiO_3$  з вищими значеннями тетрагональності ( $c/a = 1.013$ ) та співвідношенням сторін (AR) 6 – 9 відбувається у вузькому діапазоні перенасичення  $S_R = 19 – 29$ . Нижче цього діапазону утворюється двовимірний прекурсор на основі гліколяту металів з середніми розмірами сторін 0.7 – 1.4 мкм та середнім розміром зерен 22 нм; вище цього інтервалу кристалізуються неполярні частинки неправильної форми з критичним розміром частинок 50 нм.

4. Вперше виявлено, що слабо полярні молекули етиленгліколю (ЕГ) з  $\epsilon = 37$  змінюють механізм росту кристалів наступним чином: за низьких концентрацій ЕГ (2%), молекули ЕГ, аналогічно до дії 3 – 11% неполярних молекул пентаеритриту (ПЕТ), адсорбуються на всіх гранях кристалу з інгібуванням росту кристалу та зменшенням розмірів частинок втричі (у випадку 3% та 11% ПЕТ – у 3.5 і 5 разів, відповідно), ніж у відсутності даної поверхнево-активної речовини (ПАР), зі стабілізацією центросиметричної структури; при підвищенні концентрації ЕГ вище 6%, відбувається внесення ОН-груп в решітку з деформацією структури, що при подальшому збільшенні концентрації ЕГ до 10% призводить до утворення полярних ( $c/a = 1.013$ ) стержнеподібних частинок з шириною 90 нм та довжиною понад 800 нм.

5. Вперше показано, що формування одновимірних монокристалів  $VaTiO_3$  відбувається за умови використання анізотропного прекурсор гліколяту барію, як шаблону для топохімічної реакції, замість традиційного титанату  $Na^+$  або  $K^+$ . При цьому необхідне достатнє перенасичення розчину йонами  $Va^{2+}$  для формування титанату та гліколяту барію.

6. Виявлено зміну домінуючого механізму кристалізації з топотактичного перетворення *in-situ* на розчинення-осадження вище  $S_R = 19$ . Виявлено, що збереження морфології відбувається переважно через механізм *in-situ* і вимагає нижчої швидкості осадження частинок і напружень в кристалі.

7. Вперше показано можливість отримання полікристалічних двовимірних наноструктур  $VaTiO_3$  з високою орієнтацією кристалів (дезорієнтація не більше 2 град) з розмірами зерен 22 нм, за рахунок комбінування гідротермального синтезу пластинчастого шаблону на основі гліколяту металів та подальшої термічної обробки за звичайного тиску

та температури 730 °С до повного перетворення проміжної сполуки в BaTiO<sub>3</sub>. Показано склад та механізм термічного розкладу проміжної фази.

8. Вперше виміряно електричні властивості окремих нанорозмірних пластинок на основі BaTiO<sub>3</sub> та його проміжних сполук, що свідчить про потенційну можливість отримання нанорозмірних мемристорів. Кінцевий продукт BaTiO<sub>3</sub> виявляє кращу відтворюваність результатів, в той час як наявність органічної речовини в прекурсорі обумовлює різний характер протікання струму.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати щодо особливостей отримання одновимірних монокристалічних частинок з топологічною структурою дозволяють оптимізувати існуючі та розробити нові лабораторні технології отримання наночастинок заданої форми та розмірів, а також дослідити властивості отриманих матеріалів в залежності від розмірності (сферичні, одно- та двовимірні). Знання щодо отримання рівновісних наночастинок на основі BaTiO<sub>3</sub> з розмірами 50 – 100 нм потрібні для виготовлення компонентів пасивної електроніки, зокрема, багатошарових керамічних конденсаторів, за умови їх допування оксидами лужно-земельних та рідкісноземельних металів (кальцію, стронцію, цирконію тощо). Отримані результати щодо механізмів формування нанокристалів різної морфології можна застосовувати в середовищах з різними діелектричними проникностями. Знання щодо резистивних властивостей системи на основі окремих пластинчастих наночастинок та особливостей регулювання їх розмірів можна застосовувати для розробки новітніх мемристорних наноприладів на основі даного матеріалу з заданими властивостями. Матеріали дисертації відносно гідротермального синтезу частково використовуються в лекціях для студентів хіміко-технологічного факультету.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати, викладені в роботі, отримані особисто автором або за його безпосередньої участі. Постановка мети та основних завдань роботи, вибір об'єктів дослідження, обговорення отриманих результатів виконані автором спільно з науковим керівником, д.т.н. А.В. Рагулею. Автором виконано синтез наночастинок титанату барію методом Пекіні та гідротермальним методом, а також аналіз та інтерпретація експериментальних даних. Підготовка публікацій проведено як самостійно, так і у співавторстві з іншими дослідниками. Аналізи ТГА, РФА рівновісних частинок були проведені в Інституті проблем матеріалознавства ім. Францевича (Україна), Аналізи СЕМ, ТЕМ, ПСМ, ТГА та РФА анізотропних частинок титанату барію, а також вимірювання  $\zeta$ -потенціалу розчинів методом лазерного розсіювання світла були проведені в Інституті Йозефа Стефана (Словенія). Карта поляризації стержня, ТКД, а також електричні вимірювання пластинчастих частинок проведені в Університеті Гронінгена (Нідерланди).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи представлені та обговорені на 8 міжнародних наукових конференціях: Міжнародній науково-практичній конференції «Nanotechnology and nanomaterials» (Львів, Україна, 2014); всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, Україна, 2014); Міжнародній науково-практичній конференції «Nanotechnology and nanomaterials» (Львів, Україна, 2018); Воркшопі для молодих керамістів (Болонья, Італія, 2018); Міжнародній науково-практичній конференції «Nanomaterials: Microstructure and Properties: TRAMP19» (Марракеш, Марокко, 2019); Міжнародній науково-практичній конференції для молодих вчених «Materials Science and Engineering» (Белград, Сербія, 2019); Міжнародній науково-практичній конференції «Nanomaterials: Applications & Properties» (Одеса, Україна, 2021); YCN Workshop, Aveiro, Portugal (2023).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 16 наукових праць за темою дисертаційної роботи, а саме: одна стаття в іноземному науковому журналі Q1, одна стаття в періодичному виданні держави (Франції), що входить до ЄС, дві статті в фахових хімічних журналах України категорії Б, 4 додаткові статті та 8 тез.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних джерел (142 найменувань). Дисертація викладена на 162 сторінках друкованого тексту, містить 11 таблиць та 73 рисунки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

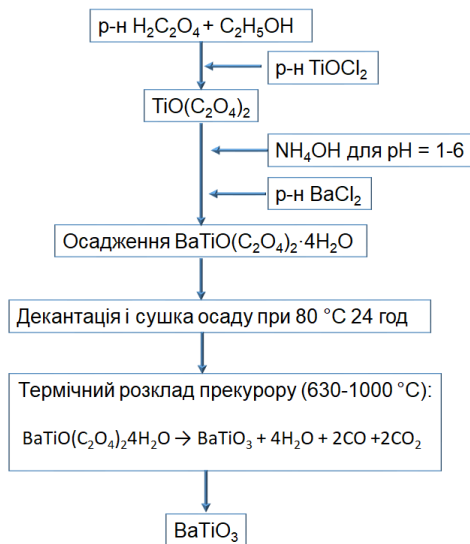
У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету та основні задачі дослідження, визначено наукове та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведений аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Розглянуто особливості формування наноструктур на основі титанату барію методом Пекіні та гідротермальним методом. Розглянуто основні механізми кристалізації анізотропних наночастинок в гідротермальних умовах, структурні та морфологічні властивості даних структур, а також переваги та недоліки сучасних принципів їх отримання.

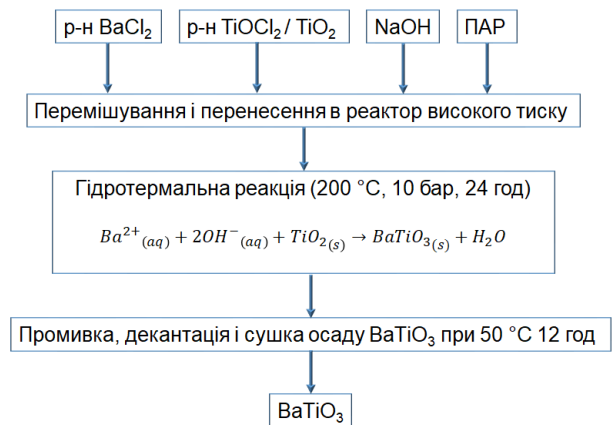
Показано, що найбільш перспективним методом з точки зору отримання однорідного нанопорошку з високостехіометричним складом та можливістю тонкого контролю розмірів наночастинок у промислових масштабах є метод Пекіні. Натомість, найбільш ефективний з точки зору отримання складних метастабільних монокристалічних структур різної морфології (сфери, стержні, пластини) в один крок за низьких температур є гідро- та сольвотермальний методи.

Показано, що рН розчину для повного осадження стабільного титанілаксалату барію в методі Пекіні варіюються в діапазоні 2.5 – 5, а швидкість його термічного розкладу визначає розміри кінцевого продукту. В гідротермальному методі показано, що отримання чистого  $\text{BaTiO}_3$  з виходом понад 99.9 мол.% можна досягнути за умови рН розчину вище 10, концентрації  $\text{Ba}^{2+}$  менше 1 М, та співвідношення  $\text{Ba/Ti}$  вище 1.0. Для повноти реакції та покращення морфологічного контролю краще використовувати розчинні попередники, такі як  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  та  $\text{TiOCl}_2$  замість  $\text{TiO}_2$ . Показано, що наночастинок, отримані за умови використання органічного попередника, характеризуються вузьким розподілом частинок за розмірами, меншим діаметром частинок, а також більшою довжиною, в порівнянні з частинкою, отриманою з  $\text{TiO}_2$ . В свою чергу, приготування наночастинок з  $\text{TiOCl}_2$  дозволяє мінімізувати утворення вторинної фази і дозволяє отримати монокристал з високою тетрагональністю. Показано, що попри переваги типу кристалізації на-місці у відношенні збереження форми наночастинок, перетворення за механізмом розчинення-осадження з неорганічних реагентів дозволяє отримати наночастинок з вищою тетрагональністю, меншим критичним розміром сегнетоелектричних частинок, монокристалічною структурою, низьким співвідношенням сторін в одностадійному процесі. Правильний вибір молекул поверхнево-активної речовини (ПАР) (таких як жирні кислоти з аміногрупами, поліоли тощо) дозволяє забезпечити анізотропний ріст внаслідок селективної адсорбції та інгібування росту певної грані кристалу. Показано, що незважаючи на успішне виробництво сферичних, або одновимірних (1D) наноструктур на основі металів або металооксидних матеріалів, мало робіт присвячено умовам синтезу та механізму формування одновимірних монокристалічних наночастинок нецентросиметричної структури типу перовскіту.

В даному розділі обґрунтовано вибір предмету та об'єктів дослідження, а також вибір методу синтезу, параметрів синтезу, механізму кристалізації. Показано способи



а



б

Рисунок 1 – Технологічна схема отримання  $BaTiO_3$  методом Пекіні (а) та гідротермальним методом (б)

регулювання розмірів та форми отриманих зразків шляхом налаштування умов синтезу. На основі проведеного аналізу літературних даних сформульовані основні задачі дисертаційної роботи, які сфокусовані на встановленні закономірностей розвитку структури та морфології нанопорошку, термодинамічні та кінетичні умови формування анізотропних структур, встановлення впливу умов синтезу на фізико-хімічні властивості матеріалу.

У другому розділі наведено перелік вихідних реагентів для синтезу титанату барію. Описано способи отримання наночастинок різної морфології методами Пекіні та гідротермальним методом (рис. 1), а також методи їх фізико-хімічних досліджень. Зокрема, фазовий склад, кристалічну структуру, а також розміри кристалітів отриманого нанопорошку  $BaTiO_3$  визначали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА). Визначення стехіометрії прекурсора проводили за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу. Ізоелектричну точку визначали на основі досліджень  $\zeta$ -потенціалу. Структуру пластинчастого прекурсора досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧС). Мікроструктуру та атомну структуру стрижнеподібного зразка досліджували за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Морфологію та розміри наночастинок  $BaTiO_3$  аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Розподіл частинок за розмірами визначали за допомогою лазерного розсіювання світла, а також на основі даних СЕМ. Для елементного аналізу проводили енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (ЕДС). Характер термічного розкладу гідротермально отриманих органічних проміжних сполук досліджували за допомогою термогравіметрії, диференціального термічного аналізу та мас-спектрометрії. Доменну структуру стержнів  $BaTiO_3$  вивчали на основі даних п'єзосилової мікроскопії (ПСМ) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Орієнтацію кристалів досліджено на основі даних дифракції ліній Кікучі. Дослідження електричних властивостей отриманих наночастинок проводилися в середині скануючого електронного мікроскопу з використанням маніпуляторів та системи для характеристики напівпровідників. В якості верхнього та нижнього електродів були використані вольфрамова голка та кремнієва підложка, відповідно. Наведено результати обробки експериментальних даних та алгоритми розрахунків ступеня перенасичення, структури проміжних оксалатних сполук, розмірів кристаліту після термічної обробки прекурсорів тощо.



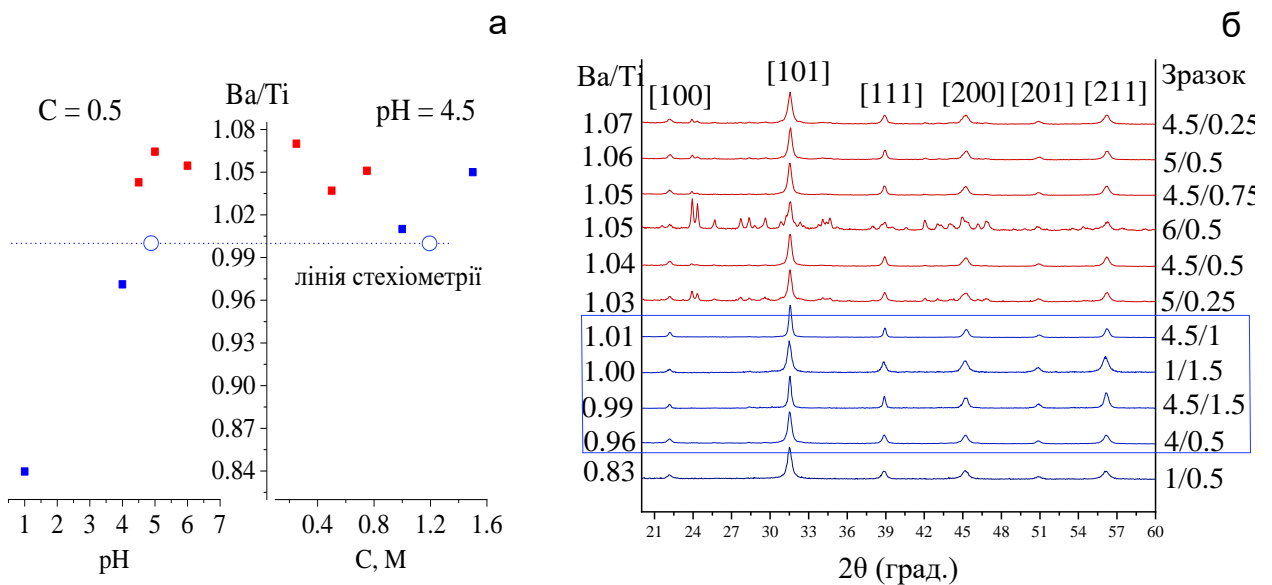


Рисунок 2 – Залежність співвідношення Ва/Ті від рН розчину та концентрації розчину (а); рентгенівська дифрактограма нанопорошку ВаТіО<sub>3</sub> (б) (індекси Міллера відповідають кубічній фазі ВаТіО<sub>3</sub>; інші рефлекси, що не відносяться до ВаТіО<sub>3</sub> в зразках 6/0.5 та 5/0.25, представляють вторинну

**Третій розділ** присвячено отриманню стехіометричного титанату барію методом Пекіні, дослідженню особливостей формування структури в різних умовах осадження прекурсорів, а також дослідженню їх фізико-хімічних властивостей.

Титаніл оксалату барію осаджується за наступною реакцією:



Показано, що повноцінне осадження стехіометричного комплексу титанілу оксалату барію з Ва/Ті 0.96 – 1.01 відбувається за умови концентрації всіх реагентів вище 1 М або рН розчину 4 (рис.2 а, б, табл.1).

Таблиця 1 – Умови осадження та характеристика отриманих продуктів

рН	С, М	Ва/Ті	Т <sub>к</sub> , °С	Р <sub>к</sub> , нм	Р <sub>ч</sub> , нм	Р <sub>а</sub> , μm	ПД	Фазовий склад
1	0.5	0.83	740	22±5	28±1	-	-	ВаТіО <sub>3</sub> +ТіО <sub>2</sub> ам.
4	0.5	0.96	720	24±5	35±1	0.68±0.04	0.227	ВаТіО <sub>3</sub> +ТіО <sub>2</sub> ам.
1	1.5	1.00	720	34±5	45±1	0.77±0.01	0.334	ВаТіО <sub>3</sub>
1	1.5	1.00	720 н.і.	22±5	25±1	-	-	ВаТіО <sub>3</sub>
4.5	1	1.01	770	32±5	55±1	0.82±0.02	0.319	ВаТіО <sub>3</sub>
5	0.25	1.03		26±5	-	-	-	ВаТіО <sub>3</sub> + ВаСО <sub>3</sub>
4.5	0.5	1.04	970	26±5	45±1	0.88±0.04	0.171	ВаТіО <sub>3</sub> + ВаСО <sub>3</sub>
4.5	1.5	1.05	890	33±5	75±1	-	-	ВаТіО <sub>3</sub>
6	0.5	1.05	-	-	-	-	-	ВаТіО <sub>3</sub> + ВаСО <sub>3</sub>
4.5	0.75	1.05	-	25±5	-	-	-	ВаТіО <sub>3</sub> + ВаСО <sub>3</sub>
5	0.5	1.06	>1000	26±5	-	-	-	ВаТіО <sub>3</sub> + ВаСО <sub>3</sub>
4.5	0.25	1.07	-	22±5	-	-	-	ВаТіО <sub>3</sub> + ВаСО <sub>3</sub>

Т<sub>к</sub> – кінцева температура розкладу прекурсорів, Р<sub>к</sub> – розмір області когерентного розсіювання, Р<sub>ч</sub> – розмір частинок (на основі даних СЕМ аналізу), Р<sub>а</sub> – розмір агрегатів на основі частинок ВаТіО<sub>3</sub> (на основі даних лазерного розсіювання світла), ПД – полідисперсність.

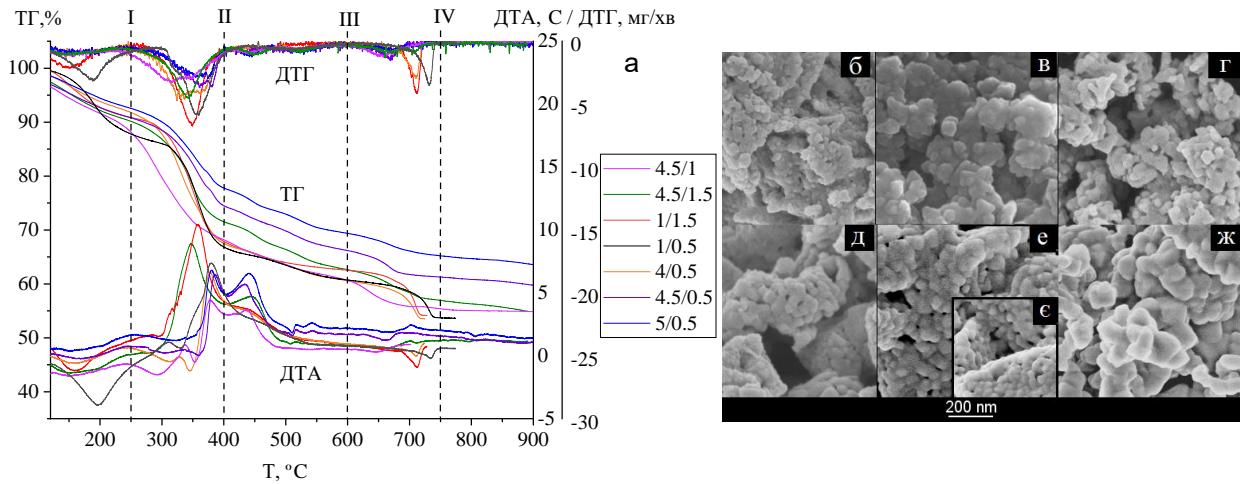


Рисунок 3 – Криві ТГ/ДТ/ДТГ зразків (штрихові лінії позначають етапи розкладу прекурсору) (а); СЕМ зображення зразків 4/0.5 (б), 1/0.5 (в), 4.5/0.5 (г), 4.5/1 (д), 1/1.5 (е-е), 4.5/1.5 (ж)

Показано, що за високої концентрації реагентів (1 – 1.5 М) титаніл оксалату барію розкладається переважно через утворення проміжних оксикарбонатів, а не карбонату барію та діоксиду титану. Показано, що оксалатні комплекси з мінімальною кількістю гідроксильних груп осаджуються за умови високої концентрації реагентів та низького рН розчину та розкладаються за типовим чотириступінчастим механізмом термічного розкладу титаніл оксалату барію (рис.3 а) та обумовлюють формування монофазної системи на основі ВаТіО<sub>3</sub> при 720 °С (рис.2 б). Наявність в структурі гідроксо- та карбогруп призводить до підвищення кінцевої температури розкладу понад 770 °С та багатостадійності процесу розкладу (рис. 3 а). Зменшення гідроксильних груп у структурі (табл. 2, 3), застосування неізо-термічного режиму розкладу проміжної сполуки (табл. 1), зменшення значення співвідношення Ва/Ті < 1 обумовлює формування дрібніших кристалітів (22 – 24 нм) та розмірів частинок (25 – 28 нм) за нижчої температури (рис. 3). Структуру сполук визначали на основі даних ТГА та ДТ на кожному етапі розкладу прекурсору (табл.2) наступним чином:

$$m_{\text{заг}} = n_{\text{к}} \cdot (x \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} + y \cdot M_{\text{CO}_2} + z \cdot M_{\text{CO}}),$$

де  $m_{\text{заг}}$  – загальна втрата маси, г;  $n_{\text{к}}$  – кількість речовини, моль;  $M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{CO}_2}/M_{\text{CO}}$  – молярна маса H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> та CO, відповідно, г/моль; x, y, z – кількість молекул речовини, що виділяється.

Таблиця 2 – Механізм розкладу прекурсору різної структури

Назва сполуки	Можливий механізм розкладу прекурсору	Теоретична загальна втрата маси за різної кількості води, %			
		n=1	n=2	n=3	n=4
C <sub>1</sub>	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + n\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	41.00	43.57	45.93	48.10
C <sub>2</sub>	$\text{BaTi}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (n+1)\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	43.57	45.93	48.10	50.10
C <sub>3</sub>	$\text{BaTiO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (n+1)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	31.66	35.09	38.19	41.01
C <sub>4</sub>	$\text{BaC}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (n+2)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	35.09	38.19	41.01	43.58

Таблиця 3 – Структура сполук

Зразок	Назва сполуки	Формула сполуки	Розмір кристаліту, нм
1/0.5, 1/1.5	C <sub>1</sub>	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	22 / 29
4/0.5	C <sub>2</sub>	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{2-2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (x=0-1)$	24
4.5/0.5	C <sub>3</sub>	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{4-2x}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (x=0-1)$	26
4.5/1, 4.5/1.5	C <sub>4</sub>	$\text{BaTi}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{3-x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O} (x=2-4)$	32 / 33

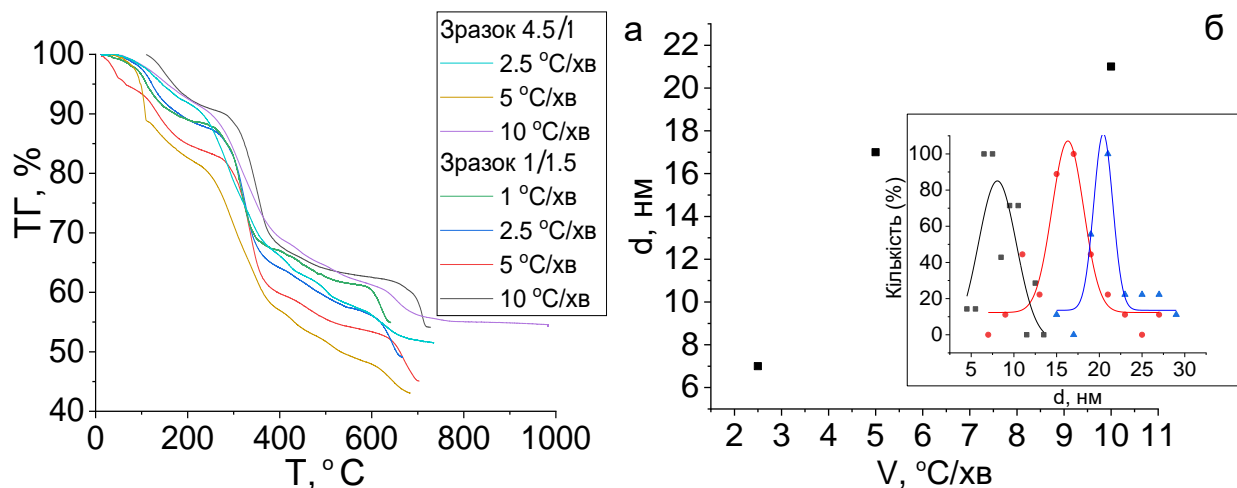


Рисунок 4 – ТГА криві зразків, отриманих за різної швидкості термічного розкладу прекурсору (а); залежність розміру частинок від швидкості нагріву для зразка 4.5/1 (б). У вставці показано розподіл частинок зразка 4.5/1 за розмірами

Зниження температури розкладу прекурсору від 720°C до 630°C, а також зменшення розмірів частинок від 22 нм до 8 нм можливе за рахунок зменшення швидкості нагріву від 10 °C/хв до 2.5 °C/хв (рис. 4). Вміст основної фази BaTiO<sub>3</sub> в багатофазній системі та розміри агрегатів наночастинок BaTiO<sub>3</sub> демонструють пряму залежність від Ba/Ti (рис. 5 а, б).

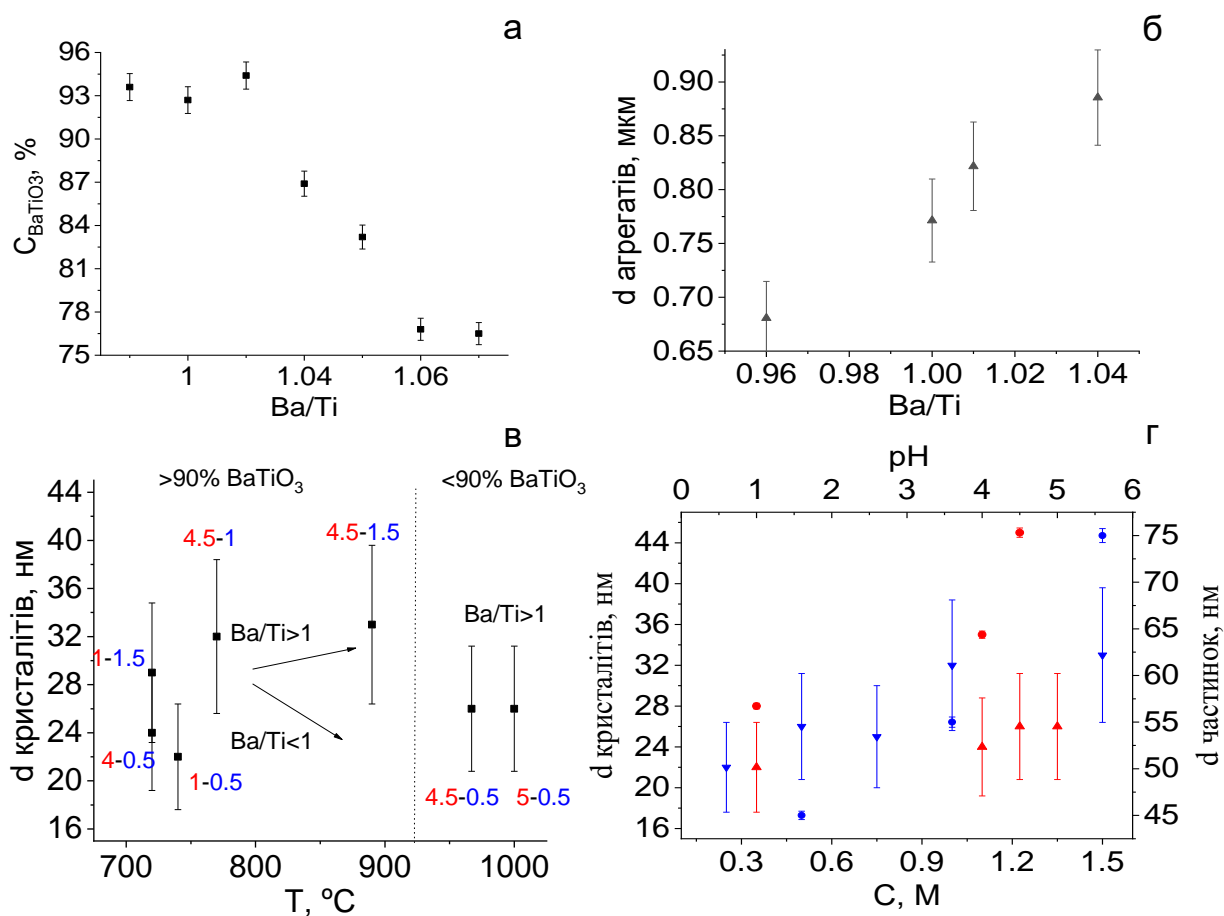


Рисунок 5 – Залежність вмісту BaTiO<sub>3</sub> (а) та розмірів агрегатів (б) від співвідношення Ba/Ti; залежність розмірів кристалітів від температури (в); залежність розмірів частинок та кристалітів від концентрації реагентів та рН розчину (г) (▼ позначено кристаліти, ● – частинки; синім та червоним кольорами - концентрацію реагентів та рН середовища осадження прекурсорів, відповідно)

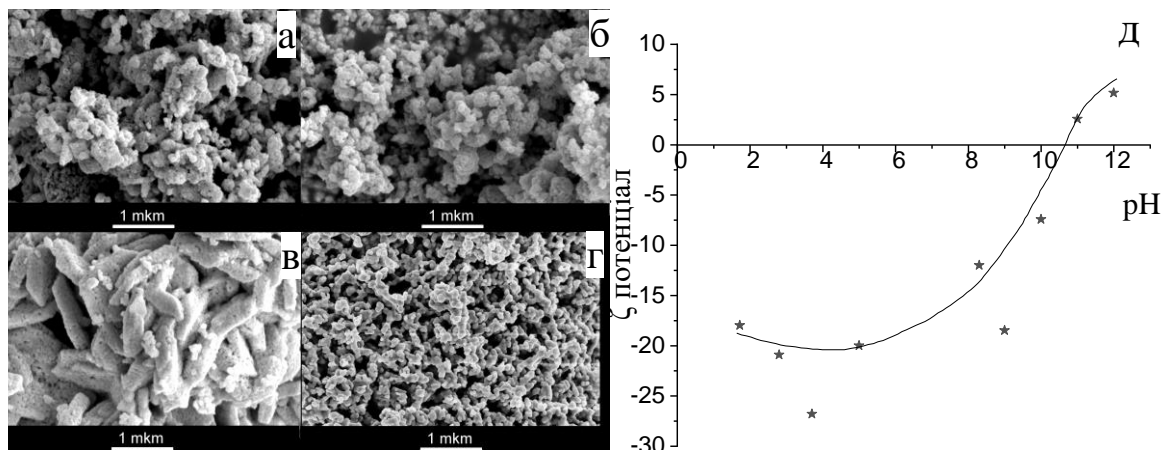


Рисунок 6 – СЕМ зображення  $\text{BaTiO}_3$ , отримані з прекурсора, осадженого в різних умовах. а: 4/0.5, б: 4.5/0.5, в: 1/1.5, г: 4.5/1.5; д –  $\zeta$ -потенціал пластинчастого прекурсора, осадженого за умов рН 1 та концентрації 1.5 М

Показано синергізм низького рН середовища та високої концентрації реагентів у формуванні гексагональних двовимірних структур  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами зерен 45 нм (рис. 6). Дане явище відбувається за рахунок збільшення енергії системи за умови підвищеної кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу при збільшенні концентрації реагентів до 1.5 М, з одного боку, та підвищеною від'ємністю заряду поверхні сполуки титанілу оксалату барію при зниженні рН до 1, з іншого боку. Експериментально підтверджено гіпотезу щодо наслідування формою агрегатів кристалічної структури осадженої двовимірної гекса-гональної оксалато-зв'язаної біметалічної матриці з бідентантним характером зв'язку оксалатного ліганду та йонів металу, за умов суттєвого перенасичення розчину йонами оксалату та збільшення кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу. Ізоелектрична точка сполуки становить 10.5 (рис. 6 д). Показано збереження форми прекурсора та міцність агрегатів продукту, що вказує на механізм гетерогенного зародкоутворення продукту на поверхні прекурсора.

**В четвертому розділі** розглянуто механізм та особливості отримання одновимірних полярних монокристалів на основі  $\text{BaTiO}_3$ , а також досліджено їх фізико-хімічні властивості. Показано залежність структурно-морфологічних характеристик кінцевого продукту від параметрів синтезу (тривалості синтезу, природи та концентрації реагентів та ПАР тощо) (рис. 7 а-є).

Досліджено вплив природи та концентрації ПАР на морфологію та структуру отриманого  $\text{BaTiO}_3$ . Незначне розширення ґратки кристалу у випадку додавання 2% слабо полярного ЕГ ( $\epsilon = 37$ ) або 3 – 11% неполярного ПАР ПЕТ ( $\epsilon = 2 - 3$ ) (рис. 7 б), зменшення розмірів кристалізованих частинок (в порівнянні з не модифікованими частинками) в 3 – 5 разів до 30 – 50 нм (рис. 7 г-є), а також ізотропний ріст частинок вказує на те, що відбувається пасивація росту всіх граней кристалу, що реалізується за рахунок введення молекул ПАР в структуру титанату барію. Додавання ЕГ вище 6% призводить до деформації структури титанату та ініціювання анізотропного росту кристалу вздовж осі [001], що за високих концентрацій ЕГ (10%) призводить до формування полярних ( $c/a = 1.013$ ) стержнеподібних частинок зі структурою типу перовскіту з шириною 90 нм та довжиною понад 800 нм.

Роль молекул ЕГ у формуванні стержнеподібних наночастинок з тетрагональною структурою описана в інших роботах, але вона реалізується лише у вузькому діапазоні перенасичення йонами  $\text{Ba}^{2+}$ , а саме відносне перенасичення ( $S_R$ ) = 19 – 29 (рис.8).

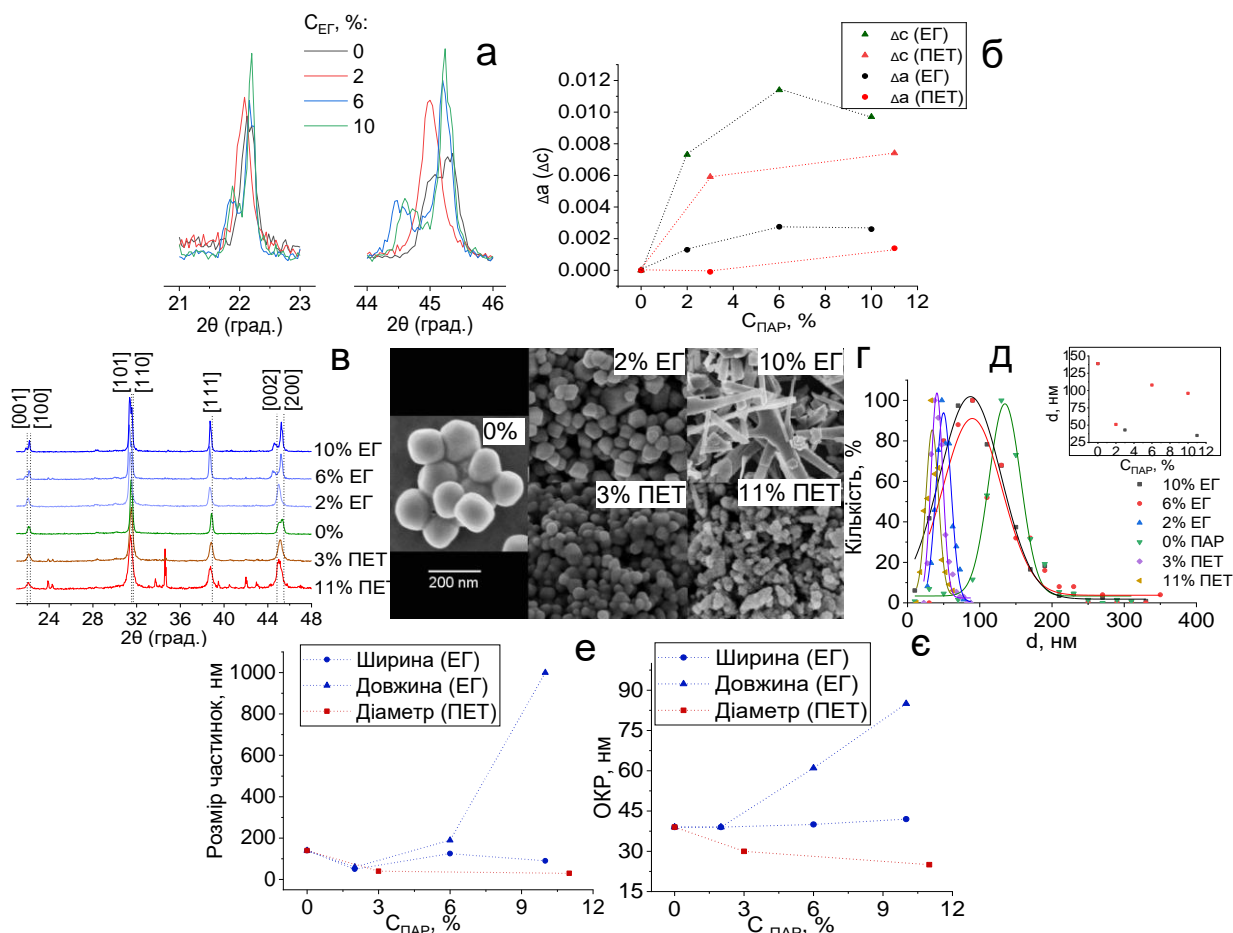


Рисунок 7 – Деформація решітки (а), розширення параметрів решітки (б), рентгенограма (в), СЕМ-зображення (г), криві розподілу частинок за розмірами (д) нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$ , отриманого за умови додавання ПАР різної природи та концентрації, а також залежність розмірів частинок (е) та розміру області когерентного розсіювання (е) від природи та концентрації введеного ПАР

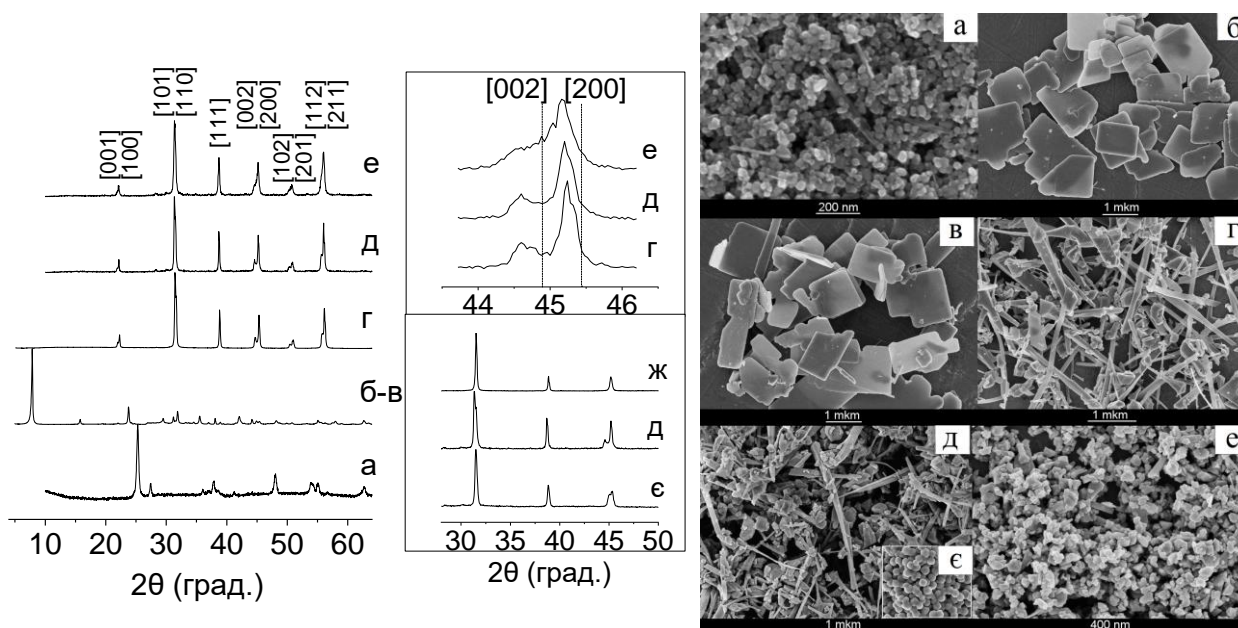


Рисунок 8 – Дані рентгенівської дифракції та СЕМ-зображення титанатів, отриманих при відносному насиченні  $\text{Ba}^{2+}$ : 0 (а), 6 (б), 9 (в), 19 (г), 29 (д), 39 (е) з використанням 10% EG. (е) - частинки  $\text{BaTiO}_3$ , отримані без використання EG при  $S_R = 29$ . (ж) – відпал отриманих за умови  $S_R = 19$  нанострижнів  $\text{BaTiO}_3$  при  $1000^\circ\text{C}$

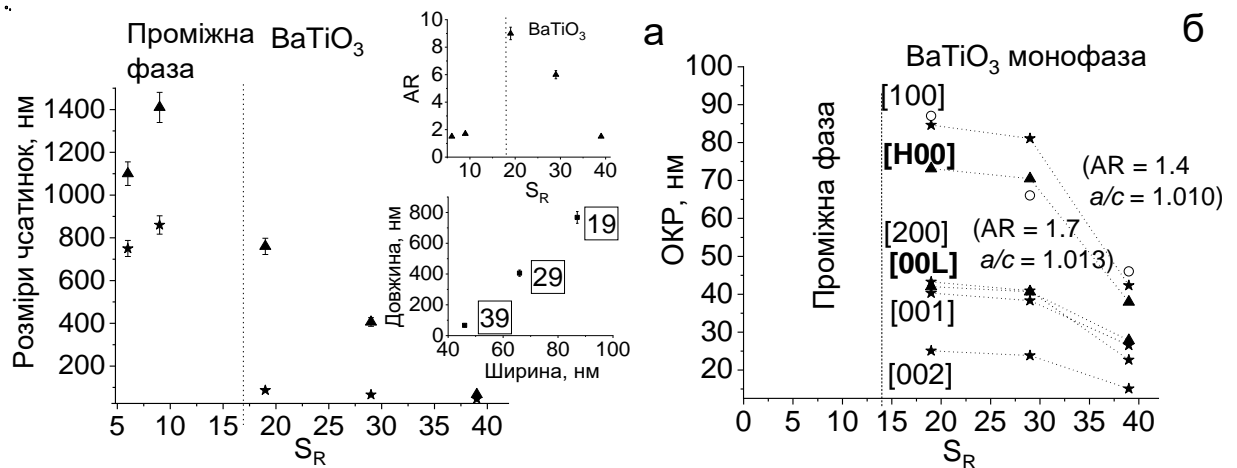


Рисунок 9 – Залежність розмірів частинок від  $S_R$  (▼ позначено довжину, \* – ширину частинок) (а); розміри ОКР  $BaTiO_3$ , розраховані за допомогою методів Вільямсона-Холла (▼) та Шеррера (\*) з використанням даних РФА (б)

Відносне перенасичення виражається наступною формулою :

$$S_R = \frac{C_{Ba} - C_{Ba}^*}{C_{Ba}^*} = \frac{C_{Ba} - K_{sp} \cdot (OH^*)^{-2}}{K_{sp} \cdot (OH^*)^{-2}} = \frac{C_{Ba} - e^{-G_T^0/R \cdot T} \cdot (OH^*)^{-2}}{e^{-G_T^0/R \cdot T} \cdot (OH^*)^{-2}},$$

де  $C_{Ba^{2+}}$  та  $C_{Ba^{2+}}^*$  – реальна та рівноважна концентрації йонів  $Ba^{2+}$  відповідно.  $K_{sp}$  – добуток розчинності,  $OH^*$  – рівноважна концентрація йонів  $OH^-$  при 200 °C,  $\Delta G_T^0$  – стандартна енергія Гіббса для абсолютної температури (Т), R – газова стала.

Показано, що перетворення пластинчастої проміжної фази в наностержні  $BaTiO_3$  реалізується переважно за механізмом топотактичного перетворення або гетероепітаксialьного росту. Це очевидно з кристалізації двовимірної поверхні проміжних продуктів (рис. 8 б, в) і з успадкування довжини прекурсора в кінцевих наностержнях  $BaTiO_3$  (рис. 9 а). Гетероепітаксialьний шлях росту, який є очікуваним під час перетворення  $TiO_2$  у сильно лужному розчині, є особливо сприятливим у даних умовах, оскільки енергетичний бар'єр для нуклеації знижується завдяки використанню етиленгліколю, підвищеної температури синтезу (200 °C), а також утворення гладкої, суцільної та малодфектної поверхні прекурсора (рис.8 б, в).

Проілюстровано можливий механізм кристалізації стержнеподібних наночастинок  $BaTiO_3$  в гідротермальних умовах (рис. 10). Домінування топотактичного перетворення діє на ранній стадії утворення  $BaTiO_3$  при низькому перенасиченні ( $S_R = 6 - 9$ ), тоді як при

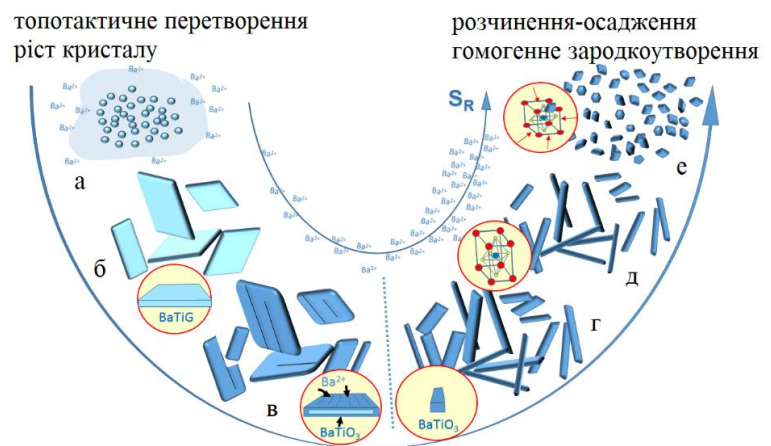


Рисунок 10 – Ілюстративна схема механізму кристалізації  $BaTiO_3$  при різних перенасиченнях: кристалізація проміжної фази (б) з вихідного  $TiO_2$  (а), часткове перетворення проміжної фази в  $BaTiO_3$  (в), утворення однофазних наностержнів  $BaTiO_3$  (г), подальше вкорочення частинки (д) і утворення неполярної частинки неправильної форми (е)

$S_R = 19$  відбувається повноцінне надходження  $Ba^{2+}$  до проміжної фази через тріщини, домінування процесу розчинення-осадження, з подальшим розщепленням пластинчастих попередників через збільшення напруження ґратки кристалу та утворенням кінцевого продукту  $BaTiO_3$ , виявляючи лінійну залежність розміру частинок від перенасичення.

Зменшення ширини частинок із зростанням деформації при  $S_R = 19 - 39$  (рис. 11, табл. 4), а також еквівалентні розміри нерегулярних частинок ( $S_R = 39$ ) і контрастної області стержнів ( $S_R = 19$ ), може вказувати на розщеплення стержнів  $BaTiO_3$  вздовж границі дефекту, пов'язаного з деформацією.

Таблиця 4 – Характеристика отриманого нанопорошку  $BaTiO_3$

Джерело Ti	$S_R$	ПАР, %	W, нм	L, нм	AR	c/a	Структура	Форма частинки
TiO <sub>2</sub>	29	0	140	140	1	-	куб.	сфери
TiO <sub>2</sub>	19	2 ЕГ	50	50	1	-	куб.	фасет.сфери
TiO <sub>2</sub>	19	6 ЕГ	125	190	2	-	тетраг.	гексаг.+стержні
TiO <sub>2</sub>	19	3 ПЕ	40	40	1	-	куб.	злиті сфери
TiO <sub>2</sub>	19	11 ПЕ	30	30	1	-	куб.	злиті сфери
TiO <sub>2</sub>	39	10 ЕГ	50	70	2	1.010	куб.	гексаг.+стержні
TiO <sub>2</sub>	29	10 ЕГ	70	400	6	1.013	тетраг.	стержні
TiO <sub>2</sub>	19	10 ЕГ	90	800	9	1.013	тетраг.	стержні
TiOCl <sub>2</sub>	29	10 ЕГ	50	800	19	1.012	тетраг.	стержні
TiOCl <sub>2</sub>	19	10 ЕГ	50	900	21	1.012	тетраг.	стержні

За умови  $S_R = 19$  відбувається повне перетворення в однофазні наностержні

$BaTiO_3$  з шириною (90 нм), найвищою тетрагональністю ( $c/a = 1.013$ ) та співвідношенням сторін ( $AR = 9$ ) (рис. 12). За низького перенасичення процес росту домінує над процесом нуклеації, і відповідає за збереження морфології, формування більших частинок і ширшого розподілу частинок за розміром.

Показано, що процес розчинення прекурсору та зародкоутворення  $BaTiO_3$  завершуються після 18 год гідротемальної обробки, в той час, як процеси росту кристалу

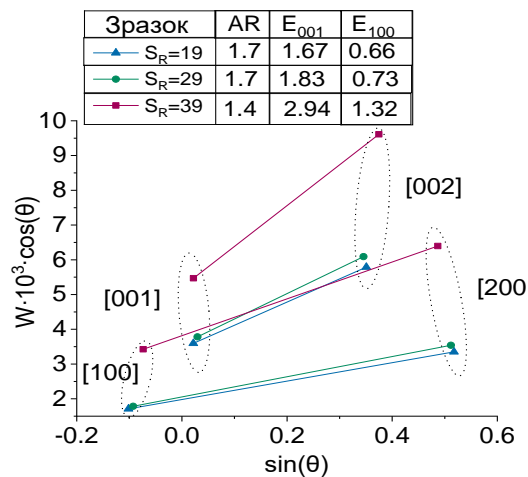


Рисунок 11 – Графіки Вільямсона-Холла для  $BaTiO_3$ , отримані за різних  $S_R$  ( $E_{100}$  і  $E_{001}$ , представляють напруження ґратки в напрямках [100] і [001], відповідно)

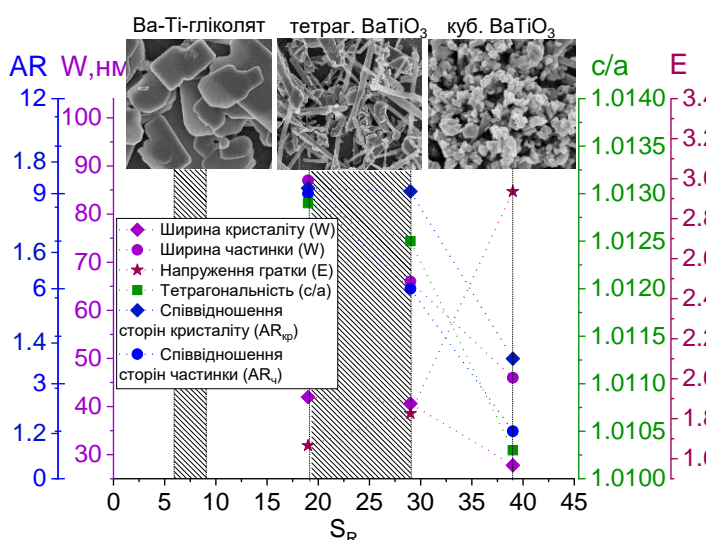


Рисунок 12 – Залежність характеристик наночастинок  $BaTiO_3$  від величини  $S_R$ . Фіолетовий і синій кольори показують ширину і співвідношення сторін ( $AR$ ) кристаліту (♦) або частинки (●) відповідно. Червоні \* зображують напругу, а зелені ■ - тетрагональність

інтенсифікуються після 12 год і переважають після 18 год синтезу (рис.13). Прискорення кінетики зародкоутворення завдяки використанню більш реакційного  $\text{TiOCl}_2$  замість  $\text{TiO}_2$  в якості вихідного реагенту при  $S_R = 19 - 29$ , призводить до формування вдвічі вужчих (50 нм) та вдвічі довших ( $AR = 20$ ) стержней (табл. 4).

Визначено, що для достатньої швидкості надходження йонів  $\text{Ba}^{2+}$  в зону реакції для формування стержней  $\text{BaTiO}_3$ , співвідношення  $\text{Na/Ba}$  складає 10.

Звуження стержнів та стабільність їх довжини за умови підвищення  $\text{Na/Ba}$  з 10 до 20 – 33 вказує на вплив йонів натрію на переважно процеси зародкоутворення.

Показано, що отримання одновимірних монокристалів  $\text{BaTiO}_3$  можливе, коли анізотропним шаблоном для топохімічної реакції виступає гліколят барію замість типового шаруватого титанату  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ , що формується, паралельно з формування  $\text{BaTiO}_3$ , в умовах достатнього перенасичення йонами  $\text{Ba}^{2+}$ .

Стержень має монокристалічну структуру з добре визначеним розташуванням атомів без будь-яких ознак дефектів (рис. 14 а-в). Різниця в контрасті спостерігається на половині частинки і може бути віднесена до мультидоменної структури монокристалічного титанату барію або до дефектів, пов'язаних з напруженнями (рис. 14 з-е). Середня дезорієнтація кристалів становить не більше 3 град (рис.14 е), що свідчить про високоорієнтований ріст кристала.

В п'ятому розділі розглянуто механізм та особливості формування двовимірних мезокристалів на основі  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 15), а також досліджено їх фізико-хімічні та електричні властивості. Комбінування гідротермального синтезу проміжної пластинчастої сполуки і її термічного розкладу дозволяє отримати двовимірні мезокристали на основі кристалографічно впорядкованих нанокристалів з контрольованим розміром зерен. Для визначення механізму

структурування наночастинок були проведені фізико-хімічні аналізи (РФА, ТЕМ, ІС, ТГА) зразків на різних етапах розвитку структури (представлено на рис. 15 а-з).

Показано, що перетворення попередника на  $\text{BaTiO}_3$  включає в основному 5 етапів (рис. 15 в): дегідратацію

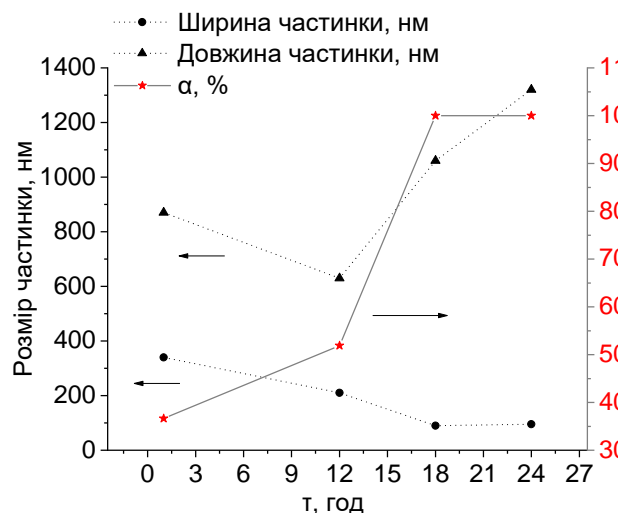


Рисунок 13 – Залежність розмірів наночастинок від тривалості процесу

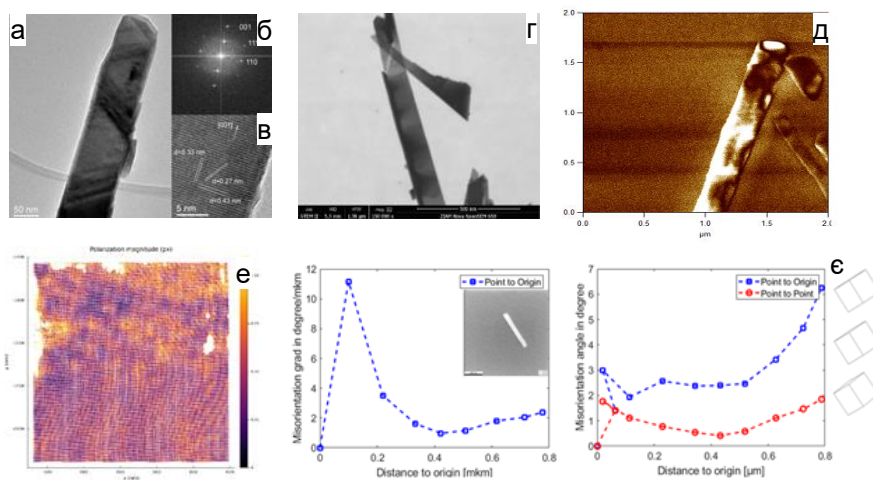


Рисунок 14 – ТЕМ (а, б), дифракція електронів обраної області (в), ПЕСЕМ (г), ПСМ (д), карта поляризації (е) наностержня  $\text{BaTiO}_3$  ( $S_R=19$ ), а також градієнт дезорієнтації та кут дезорієнтації (е) кристалів



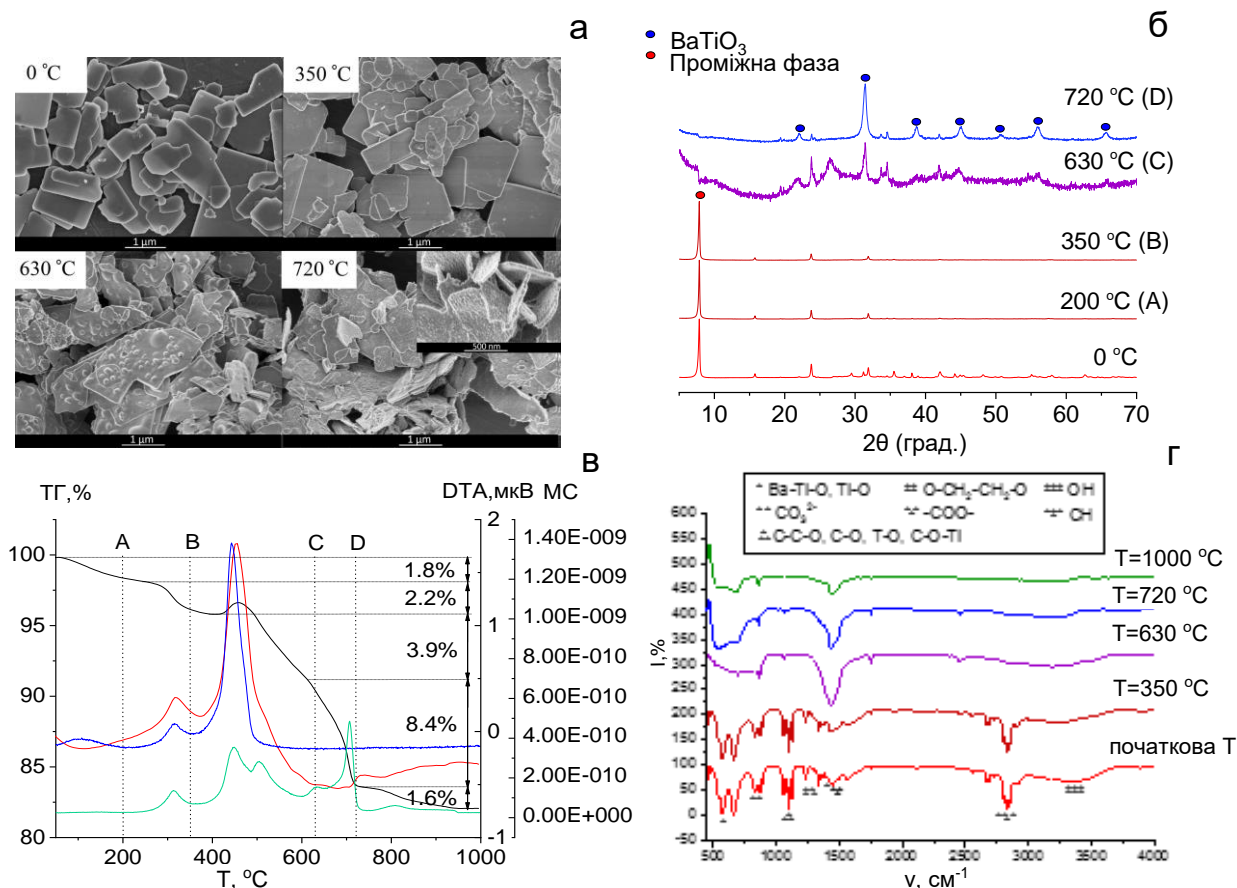


Рисунок 15 – СЕМ зображення (а), рентгенівські дифрактограми (б), криві ТГ/ДТ/МС (в), а також спектри ІЧС (г) прекурсору, нагрітого до 350 °C, 630 °C, 720 °C і 1000 °C

(область нижче А на рис. 15 в), вивільнення поверхневих молекул (область А-В на рис. 15 в), розклад органічного комплексу (область В-С на рис. 15 в), кристалізацію кінцевого BaTiO<sub>3</sub> (С-Д), і вивільнення залишкового CO<sub>2</sub> (область вище D на рис. 15 в). Ендотермічний пік приблизно при 100 °C (рис. 15 в) і 1.8 % втрати маси пов'язані з видаленням поверхневої води. Вивільнення групи OH, що зв'язує вакансії Ba<sup>2+</sup> (Ba<sub>vac</sub>) (смуга при 3200 см<sup>-1</sup>, рис. 15 з), а також виділення еквівалентної кількості H<sub>2</sub>O та CO<sub>2</sub> із загальною втратою ваги 2.2 % без зміни фази та структури зразка, при нагріванні зразка до 350 °C, означає, що газ виділяється з поверхневих органічних молекул. На розклад гліколяту металів в температурному діапазоні 350 – 630 °C з наступним утворенням BaCO<sub>3</sub> вказує сильний екзотермічний пік і виділення H<sub>2</sub>O в діапазоні температур 350 – 630 °C, з втратою ваги 3.9% (рис. 15 в), зникнення дифракційних ліній РФА при 2θ = 7.9 ° під час кристалізації BaCO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> і TiO<sub>2</sub> (рис. 15 б), виділення CO<sub>2</sub> (Рис. 15 в), зникнення Ti–O–Ti, O– групи CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O, C–C–O/C–O–Ti, CH, OH при різкому збільшенні симетричних валентних коливань карбоксилат-іонів при 1430 см<sup>-1</sup> (рис. 15 з). Виділення CO<sub>2</sub> при 450 °C і 500 °C (рис. 15 в) можна пояснити утворенням оксикарбонатів, характерних для термічного розкладу комплексу на основі оксалату металів. Виділення CO<sub>2</sub> при 625 °C і 725 °C (рис. 15 в) може бути пов'язане з кристалізацією BaTiO<sub>3</sub> з оксикарбонатів. Однофазний BaTiO<sub>3</sub> з кубічною структурою утворюється при температурі вище 720 °C (рис. 15 б – в). Отримані пластини BaTiO<sub>3</sub> складаються з зерен з розміром 22 ± 5 нм (Рис. 15 а). Збереження форми та розмірів пластин прекурсору під час його термічного розкладу свідчить про гетерогенне зародкоутворення BaTiO<sub>3</sub> на поверхні прекурсору.

Аналіз кривих ТГ показує лише 12 – 14% втрати маси, що вказує на те, що висока інтенсивність піку при  $2\theta = 7.9^\circ$  обумовлена орієнтацією двовимірного зразка на підложці. Якщо розглядати

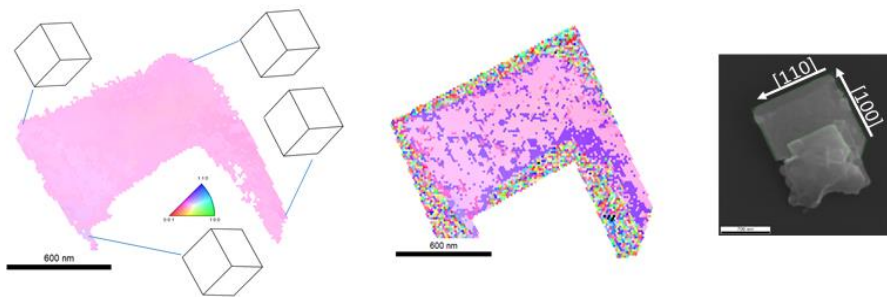
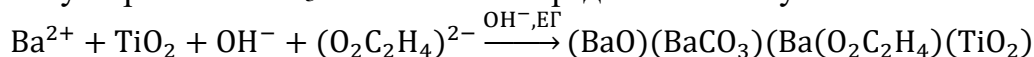
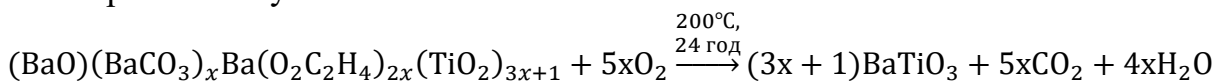


Рисунок 16 – Результати трансмісійної дифракції Кікучі (ТКД) наночастинок BaTiO<sub>3</sub>

гіпотетичну сполуку на основі гліколяту металів, що складається з BaO, BaCO<sub>3</sub>, Ba(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) і TiO<sub>2</sub>, рівняння утворення BaTiO<sub>3</sub> можна наочно представити наступним чином:



Якщо взяти до уваги майже вдвічі більшу кількість гліколяту металів порівняно з BaCO<sub>3</sub> (рис. 13 з), то BaCO<sub>3</sub> і Ba(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) можна позначити як  $x$  і  $2x$  відповідно, і рівняння можна виразити наступним чином:



Для втрати маси 12% параметр  $x$  дорівнює 0.15.

Отриманий після кальцинації BaTiO<sub>3</sub> представляє собою високоорієнтований полікристал (або мезокристал), середній кут дезорієнтації якого становить менше 2 град. (рис. 16).

Дослідження електричних властивостей зразків показали резистивне переми-

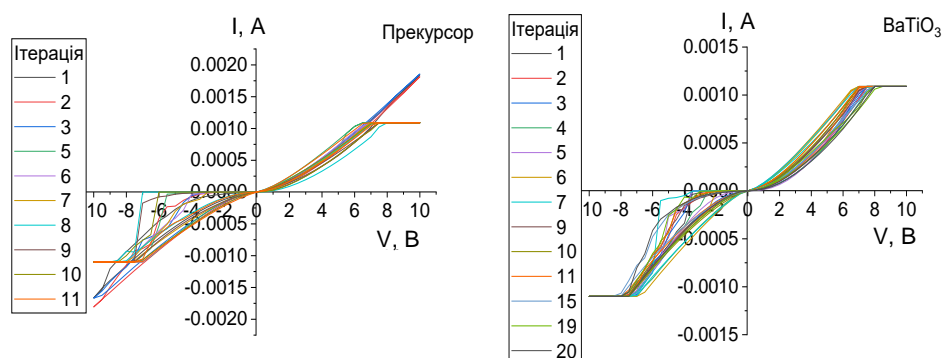


Рисунок 17 – Вольт-амперна характеристика проміжної фази та BaTiO<sub>3</sub>

кання в пластинчастих наночастинках прекурсору та BaTiO<sub>3</sub> (рис.17), що вказує на потенційне використання даних зразків в якості шару резистивного перемикання в мемристорах. Показано, що кінцевий продукт BaTiO<sub>3</sub> виявляє кращу відтворюваність результатів, в той час як наявність органічної речовини в прекурсорі обумовлює різний характер протікання струму (рис.17).

Комбінування гідротермального методу отримання прекурсору та його термічної обробки (рис. 18) може покращити контроль електричних властивостей продукту за рахунок комплексного регулювання розмірів сторін пластин прекурсору параметрами гідротермального синтезу, з одного боку, та розмірів зерен мезокристалу режимом термічного

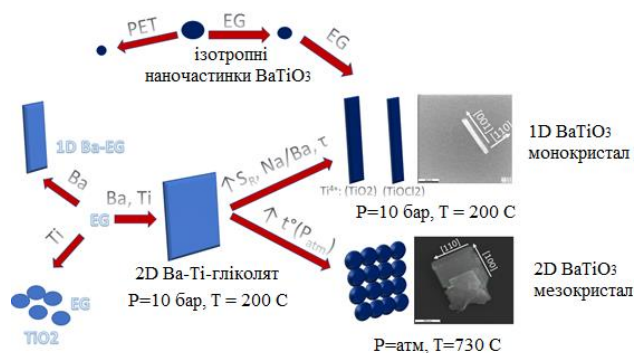


Рисунок 18 – Ілюстративна схема контролю морфології та структури BaTiO<sub>3</sub> шляхом регулювання умов синтезу

розкладу проміжної сполуки, з іншого.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішена науково-практична задача стосовно встановлення закономірностей формування нанорозмірних частинок на основі оксидних сполук зі структурою типу перовскіту різної морфології, а також досліджено фактори, що впливають на фізико-хімічні властивості матеріалів та визначають взаємозв'язок між хімічним складом, структурою, морфологією та властивостями при розробці сучасних матеріалів для електронної індустрії.

1. За умов  $\text{pH} = 1$  та концентрації всіх реагентів вище 1 М формуються оксалатні комплекси з мінімальною кількістю гідроксильних груп, з формулою  $\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{2-2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0-1$ ), що дозволяє отримати однофазну сполуку  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами частинок 25 – 28 нм за температури термічного розкладу проміжного комплексу 720 – 740 °С. Показано, що в системі з вмістом  $\text{BaTiO}_3 > 90\%$ , зі зростанням температури розміри кристалітів зменшуються за умови відхилення  $\text{Ba/Ti}$  нижче 1.0, та збільшуються за умови відхилення  $\text{Ba/Ti}$  вище 1.0.

2. За умови концентрації всіх реагентів 1.5 М та  $\text{pH} = 1$ , зростає кількість оксалатних лігандів в структурі комплексу та від'ємність заряду поверхні сполуки титанілу оксалату барію, що призводить до формування гексагональних наночастинок двовимірних структур  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами первинних зерен 45 нм.

3. Отримання однофазних наностержней  $\text{BaTiO}_3$  з вищими значеннями тетрагональності ( $c/a = 1.013$ ), співвідношення сторін ( $\text{AR} = 6 - 9$ ) і ширини частинок (70 – 90 нм) відбувається у вузькому діапазоні перенасичення 19 – 29; нижче цього діапазону утворюється двовимірний прекурсор на основі гліколяту металів з середніми розмірами сторін 0.7 – 1.4 мкм та середнім розміром зерен 22 нм; вище цього інтервалу кристалізуються неполярні частинки неправильної форми з розміром частинок 50 нм.

4. Слабо полярні молекули етиленгліколю ( $\epsilon = 37$ ) змінюють механізм росту кристалів наступним чином: за низьких концентрацій ЕГ (2%), молекули ЕГ адсорбуються на всіх гранях кристалу з інгібуванням росту кристалу та зменшенням розмірів частинок в 3 – 5 разів, ніж у відсутності даного ПАР, зі стабілізацією центросиметричної структури; за вищих концентрацій ЕГ, тобто, 6 – 10%, відбувається внесення ОН-груп в ґратку з деформацією структури та утворення полярної фази ( $c/a = 1.013$ ). та формуванням стержнеподібних частинок зі структурою типу перовскіту з шириною 90 нм та довжиною понад 800 нм.

5. Отримання одновимірних монокристалів  $\text{BaTiO}_3$  відбувається, коли анізотропним прекурсором для топотактичної реакції виступає гліколят барію замість типового титанату  $\text{Na}^+$  або  $\text{K}^+$ . Показано, що використання КОН або NaOH в якості реакційного середовища, обумовлює формування пластин або стержней  $\text{BaTiO}_3$ , відповідно.

6. Збереження морфології відбувається переважно через механізм *in-situ* і потребує низької швидкості осадження частинок і малих напружень в кристалі. Домінуючий механізм кристалізації з *in-situ* топотактичного перетворення змінюється на розчинення-осадження вище  $S_R = 19$ .

7. Термічна обробка гідротермально отриманих пластинчастих шаблонів на основі гліколяту металу за звичайного тиску та температури 730 °С призводить до повного перетворення проміжної сполуки в  $\text{BaTiO}_3$  та включає етапи дегідратації, розкладу проміжної органічної сполуки, формування оксикарбонатів та кристалізації кінцевого продукту. Отриманий кінцевий продукт представляє собою полікристалічні двовимірні наночастинки

BaTiO<sub>3</sub> з високою орієнтацією кристалів (дезорієнтація не більше 2 град) з розмірами зерен 22 нм.

8. Отримані нанорозмірні пластини на основі BaTiO<sub>3</sub> та його проміжні сполуки показали гістерезис електричного струму, що свідчить про потенційну можливість формування нанорозмірних мемристорів. Кінцевий продукт BaTiO<sub>3</sub> виявляє кращу відтворюваність результатів, в той час як наявність органіки в прекурсорі обумовлює різний характер протікання струму.

9. Показано, що метод Пекіні дозволяє регулювати розміри частинок та отримати дрібніші наночастинки, в той час як гідротермальний метод дозволяє отримати монокристалічні або мезокристалічні наночастинки більш складної анізотропної форми.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

### Основні наукові результати дисертації:

1. **Kovalenko O.** Formation of single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanorods from glycolate by tuning the supersaturation conditions / Kovalenko, O., Škapin, S. D., Kržmanc, M. M., Vengust, D., Spreitzer, M., Kutnjak, Z., & Ragulya, A. // *Ceramics International*, 48(9). – 2022. – P. 11988-11997. ISSN: 02728842. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.048>. *Особистий внесок здобувача*: огляд літератури, постановка експерименту, синтез BaTiO<sub>3</sub> гідротермальним методом, інтерпретація результатів фізико-хімічних та мікроскопічних досліджень отриманих зразків, підготовка рукопису статті (закордонне періодичне видання, **Scopus, Q1**).

2. **O. Kovalenko.** A review of the synthesis of single-crystal 1D perovskite nanostructures by the hydrothermal method / O. Kovalenko, and A. Ragulya // *OAJ Materials and Devices* 5.2. - 2021. DOI:10.23647/ca.md202003071. *Особистий внесок здобувача*: огляд літератури, підготовка рукопису статті (періодичне наукове видання держави, що входить до Європейського Союзу, а також розділ в монографії).

3. **O. Kovalenko.** "The influence of the precursor composition on the peculiarities of the barium titanate formation / O. Kovalenko // *Ukrainian Chemistry Journal* 88.8. – 2022. – P. 66-78. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.08.2022.66-78>. *Особистий внесок здобувача*: огляд літератури, розрахунок та постановка експерименту, синтез BaTiO<sub>3</sub> методом Пекіні, проведення та інтерпретація термогравіметричного, рентгенфлуоресцентного аналізів, а також інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу отриманих зразків, проведення розрахунків втрати маси, ОКР, структури сполуки, підготовка рукопису статті (монографія в періодичному фаховому виданні категорії Б).

4. **Коваленко О.А.** Вплив параметрів синтезу прекурсорів BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на співвідношення Ва/Ті для отримання стехіометричного BaTiO<sub>3</sub> / Коваленко О.А., Рагуля А.В. // *Современные проблемы физического материаловедения*. – Київ, 2017. – 26. – С. 192 – 200. *Особистий внесок здобувача*: огляд літератури, постановка експерименту, синтез BaTiO<sub>3</sub> методом Пекіні, проведення та розшифровка термогравіметричного та рентгенфлуоресцентного аналізів, підготовка рукопису статті (періодичне фахове видання категорії Б).

### Додаткові статті:

5. **Kovalenko, O. A.** The Control of the Structure and Size of the Barium Titanate Nanoparticles Prepared by the Oxalate Method / Kovalenko, O. A., Shyrovkov, O. V., Kolesnichenko, V. G., Ragulya, A. V. // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii* 21.2. - 2023. ISSN: 18165230. <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.413>. *Особистий внесок здобувача*: огляд літератури, розрахунок та постановка експерименту, синтез BaTiO<sub>3</sub> методом Пекіні,

проведення та інтерпретація термогравіметричного, рентгенфлуоресцентного аналізів, а також інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу отриманих зразків, проведення розрахунків втрати маси, ОКР, структури сполуки, підготовка рукопису статті (**періодичне видання України, що входить в базу Scopus, Q4**).

**6. Коваленко О.А.** Дослідження впливу різних органічних кислот та середовищ на агрегативну стійкість наночастинок титанату барію / Коваленко О.А., Дуліна І.О., Рагуля А.В. // *Ceramics: Science and Life*. – 2016. – №. 2 (31). – С. 66-76. <https://doi.org/10.26909/csl.2.2016.6>. *Особистий внесок здобувача*: розрахунок складу та приготування суспензій на основі  $\text{BaTiO}_3$  з використанням різних органічних кислот різної концентрації, проведення седиментаційного аналізу, проведення ІЧ аналізу та розшифровка ІЧ спектрів зразків, підготовка рукопису статті (**журнал категорії Б**).

**7. Коваленко О.А.** Особливості допування нанодисперсного порошку титанату барію з метою отримання сегнетоелектриків-релаксорів з розмитим фазовим переходом / Коваленко О.А., Рагуля А.В. // *Керамика: наука и жизнь*. -2017. - № 1. – С. 12-23. <https://doi.org/10.26909/csl.1.2017.2>. *Особистий внесок здобувача*: огляд літератури, підготовка рукопису статті (**журнал категорії Б**).

**8. Kovalenko, O. A.** The effect of different organic acids on the aggregate stability of the  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles / Kovalenko, O. A., I. O. Dulina, and A. V. Raguly // *Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* — 2016 – P. 01PCSI06-1. ISBN: 978-150902513-8, <https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757263>. *Особистий внесок здобувача*: розрахунок складу та приготування суспензій на основі  $\text{BaTiO}_3$  з використанням різних ПАР різної концентрації, проведення седиментаційного аналізу, проведення ІЧ аналізу та розшифровка ІЧ спектрів зразків, підготовка рукопису статті (**періодичне видання України, що входить в базу Scopus**).

#### **Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

**9. I.O. Dulina, O.A.Kovalenko.** Micelle composition an sedimentation stability of  $\text{BaTiO}_3$ nanopowder suspensions with different acidic surfactants. 2nd International research and practice conference. “Nanotechnology and nanomaterials”, Lviv, Ukraine (2014). (*стендова доповідь*).

**10. О. Коваленко, І. Дуліна.** Агрегативна стійкість суспензій на основі нанопорошків  $\text{BaTiO}_3$ . Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» Київ (2014). (*усна доповідь*).

**11. O.A. Kovalenko, A.V. Ragulya.** Effect of Ba/Ti ratio in  $\text{BaTiO}_3$  on the crystal parameters and crystallites size. 6nd International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, Kyiv, Ukraine (2018). (*усна доповідь*).

**12. O.A. Kovalenko, O.V.Shyrokov, A.V. Ragulya.** Dimensional effect in the production of  $\text{BaTiO}_3$  by thermal decomposition of barium titanyl oxalate. Workshop for young ceramists, Bologna (2018). (*усна доповідь*).

**13. O. Kovalenko, S. Skapin, M. Macek Krzmann, D. Vengust, S. Umerova, S. Ivanchenko, D. Baranovsky, M. Spreitzer, A. Ragulya.** Obtaining pure stoichiometric lead titanate predetermined morphology. Conference “Nanomaterials: Microstructure and Properties: TRAMP19”, Marrakech, Morocco (2019). (*усна доповідь*).

**14. O. Kovalenko, S. Škapin, M. Maček Kržmann, S. Tkachenko, Ladislav Čelko, D. Vengust, N. Daneu, A. Kocjan, H. Hudelja, M. Spreitzer, S. Umerova, S. Ivanchenko, D. Baranovsky, A. Ragulya.** Impact of the barium tytanyl oxalate precipitation condition on the aggregate formation

characteristics. The 18th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia (2019). (усна доповідь).

**15. Kovalenko, O., Vengust, D., Kržmanc, M. M., Spreitzer, M., Škapin, S., & Ragulya, A.** (2021). Influence of Supersaturation on the Obtaining of Single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> Nanorods via a Single-step Hydrothermal Technique. Conference Nanomaterials: Applications & Properties, Odesa, Ukraine (2021). (усна доповідь).

**16. Kovalenko, O.** Obtaining of the rod-shaped BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle and its properties. YCN Workshop, Aveiro, Portugal (2023)

## АНОТАЦІЯ

*Коваленко О.А.* Отримання та властивості ізо- та анізотропних наноструктур титанату барію – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «фізична хімія» (102 – хімія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена синтезу нанорозмірних частинок на основі BaTiO<sub>3</sub> різної структури та морфології, а також дослідженню факторів, що впливають на фізико-хімічні властивості матеріалу та визначають взаємозв'язок між хімічним складом, структурою, морфологією та властивостями даного матеріалу.

Встановлено зв'язок між умовами осадження прекурсорів в методі Пекіні, складом осадженої проміжної сполуки, характером термічного розкладу та фізико-хімічними властивостями кінцевого BaTiO<sub>3</sub>. Показано оптимальні умови формування оксалатних комплексів з мінімальною кількістю гідроксильних груп, відмінність у механізмі їх термічного розкладу, а також їх переваги з точки зору формування однофазної сполуки BaTiO<sub>3</sub>, мінімізації температури термічного розкладу проміжного комплексу, а також розмірів частинок кінцевого BaTiO<sub>3</sub>. Показано залежність фазового складу та розмірів агрегатів від співвідношення Ва/Ті. Показано залежність розмірів кристалітів та частинок від умов осадження прекурсорів та співвідношення Ва/Ті. Показано синергетичний вплив рН середовища та концентрації реагентів на формування агрегатів на основі гексагоноподібних двовимірних нанорозмірних полікристалів та припущено природу гексагональної форми даних агрегатів.

Показано вплив параметрів гідротермального синтезу (природи вихідного прекурсорів та розчинника, концентрації реагентів, рН середовища, температури та тривалості процесу) на розвиток ізо- та анізотропної структури кристалу на основі BaTiO<sub>3</sub> та його проміжних сполук, а також їх морфологію. Показано вплив природи, полярності та концентрації молекул ПАР на селективність інгібування граней кристалу та характер його росту. Встановлено діапазон перенасичення для отримання монокристалічних наностержней BaTiO<sub>3</sub> з  $c/a = 1.013$  та співвідношенням сторін частинок 6–9. Припущено можливі причини формування одновимірних монокристалів BaTiO<sub>3</sub>. Встановлено лінійну залежність ширини та довжини частинок від ступеня перенасичення з від'ємним нахилом в діапазоні  $S_R = 19 - 39$ . Виявлено зміну домінуючого механізму кристалізації з топотактичного перетворення *in-situ* на розчинення-осадження вище  $S_R = 19$ . Було виявлено, що збереження морфології відбувається переважно через механізм *in-situ* і вимагає нижчої швидкості осадження частинок і напружень в кристалі. Показано розвиток морфології від пластинчастого проміжного прекурсорів ( $S_R = 6 - 9$ ) до стержнеподібного продукту з співвідношенням сторін 6 – 9 ( $S_R = 19 - 29$ ) і до наночастинок з невизначеною формою та центрисиметричною структурою ( $S_R = 39$ ).

Показано можливість отримання мезокристалічних двовимірних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з високою орієнтацією кристалів (дезорієнтація не більше 2 град) з розмірами зерен 22 нм за рахунок комбінування гідротермальних умов (200 С, 10 бар) для формування пластинчастих шаблонів на основі гліколяту металів та подальшої термічної обробки за звичайного тиску та температури 730 °С до повного перетворення проміжної сполуки в  $\text{BaTiO}_3$ . Показано склад прекурсорів та особливості його трансформації в мезокристал  $\text{BaTiO}_3$ .

Вперше виміряно електричні властивості безпосередньо нанорозмірних пластин на основі  $\text{BaTiO}_3$  та його проміжних сполук. Вперше виявлено резистивні властивості пластинчастих зразків прекурсорів та  $\text{BaTiO}_3$ , що вказує на потенційне використання даних зразків в якості шару резистивного перемикачів в мемристорах.

Ключові слова: *наноструктури,  $\text{BaTiO}_3$ , перовскіт, монокристал, полікристал, механізм кристалізації, оксалатний комплекс, осадження, гідротермальний синтез, термічний розклад, морфологія, анізотропія, резистивні властивості.*

## SUMMARY

*Kovalenko O.A.* Preparation and properties of iso- and anisotropic barium titanate nanostructures - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of candidate of chemical sciences, specialty 02.00.04 «physical chemistry» (102 – chemistry). - Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2023.

The thesis work is devoted to the synthesis of nano-sized particles based on  $\text{BaTiO}_3$  of different structure and morphology, as well as to the study of factors that affect the physical and chemical properties of the material and determine the relationship between the chemical composition, structure, morphology and properties of this material.

The relationship between the precipitation conditions of precursors in the Pechini method, the composition of the precipitated intermediate compound, the nature of thermal decomposition, and the physicochemical properties of the final  $\text{BaTiO}_3$  were established. The optimal conditions for the formation of oxalate complexes with a minimum number of hydroxo groups, the difference in the mechanism of their thermal decomposition, as well as their advantages from the point of view of the formation of a single-phase compound  $\text{BaTiO}_3$ , minimization of the thermal decomposition temperature of the intermediate complex, as well as the particle sizes of the final  $\text{BaTiO}_3$  are shown. The dependences of the phase composition and aggregate sizes on the Ba/Ti ratio, are shown. The dependence of crystallite and particle sizes on precursor deposition conditions and Ba/Ti ratio, is shown. The synergistic effect of pH and concentration of reagents on the formation of aggregates based on hexagonal two-dimensional nanosized polycrystals is shown, and the nature of the hexagonal shape of these aggregates is assumed.

The influence of hydrothermal synthesis parameters (nature of the initial precursor and solvent, concentration of reagents, pH of the medium, temperature, and process duration) on the development of the iso- and anisotropic structure of the crystal based on  $\text{BaTiO}_3$ , and its intermediate compounds, as well as their morphology, is shown. The influence of the nature, polarity and concentration of surfactant molecules on the selectivity of inhibition of crystal faces, and the nature of its growth is shown. The supersaturation range for obtaining single crystalline  $\text{BaTiO}_3$  nanorods with  $c/a = 1.013$  and particle aspect ratio of 6–9 was established. Possible reasons for the formation of one-dimensional single crystalline  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticle are assumed. A negative sloped linear dependence of the width and length of the particles on the degree of supersaturation was established in the range of  $S_R = 19 - 39$ . A change in the dominant crystallization mechanism from *in-situ* topotactic transformation to dissolution-precipitation above

$S_R = 19$  was revealed. It was found that the preservation of morphology occurs mainly through the *in-situ* mechanism and requires a lower rate of particle deposition and stresses in the crystal. The development of morphology from a lamellar intermediate precursor ( $S_R = 6 - 9$ ) to a rod-like product with an aspect ratio of 6–9 ( $S_R = 19-29$ ) and to nanoparticles with an undefined shape and a centrosymmetric structure ( $S_R = 39$ ) is shown.

The possibility of obtaining mesocrystalline two-dimensional  $BaTiO_3$  nanoparticles with high orientation of crystallites (misorientation less than 2 degrees) with grain sizes of 22 nm is shown. This is done by combining hydrothermal conditions (200 °C, 10 bar) to form the plate-shaped templates based on metal glycolate and subsequent heat treatment at standard pressure and temperature of 730 °C until the intermediate compound is completely transformed into  $BaTiO_3$ . The composition of the precursor and the features of its transformation into a  $BaTiO_3$  mesocrystal are shown.

For the first time, the electrical properties of nanoscale plates based on  $BaTiO_3$  and its intermediate compounds were directly measured. For the first time, the resistive properties of plate-shaped samples of the precursor and  $BaTiO_3$  were revealed, which indicates the potential use of these samples as a resistive switching layer in the memristors.

Keywords: *nanostructures,  $BaTiO_3$ , perovskite, single crystalline, polycrystal, crystallization mechanism, oxalate complex, deposition, hydrothermal synthesis, thermal decomposition, morphology, anisotropy, resistive properties.*

## ПОДЯКА

Вдячність науковому керівнику академіку НАН України, д.т.н.. Андрію Володимировичу Рагулі за постановку мети, наукові консультації, віру, підтримку, та допомогу у вирішенні організаційних питань. Подяка Ірині Дулінній за консультації в загальних хімічних питаннях, а також в питаннях щодо аналізу РФА та ІЧС. Вдячність Олександрю Широкову за консультації та проведення РФА зразків, а також допомогу в технічних питаннях, Валерію Колесніченко за консультацію в проведенні ТГА та РФСА зразків, Надії Тіщенко за консультацію в хімічних питаннях. Подяка Тамарі Томілі за консультації в проведенні аналізу ІЧС та Татяні Лобунець за консультації в визначенні питомої поверхні наночастинок. Подяка Сергію Іванченко за підтримку, а також за допомогу в організаційних та технічних питаннях. Подяка Сайде Умеровій, Юлії Шишкіній, Дмитру Барановському, Ганні Бородянській, Марині Замулі-Томсовій, Максиму Загорному та іншим колегам відділу 48 за віру та підтримку. Вдячність доктору Matjaz Spreitzer за надання умов для синтезу нанопорошків доктору Srečo Škarin за підтримку, консультації, а також проведення СЕМ та РФА аналізів, доктору Marjeta Maček за консультації, а також ІЧС та ТГ аналізи, Damjan Vengust за ТЕМ аналіз стрижнів  $BaTiO_3$ , доктору Andraz Kosjan за надання умов та консультації щодо вимірювання електрокінетичного потенціалу, професору Zdravko Kutnjak і Hana Ursic за проведення ПСМ досліджень. Подяка проф. Beatriz Noheda за віру, підтримку, консультації та надання умов для проведення досліджень, Mart Salverda, Ruben Hamming-Green, та доктору Arjun Joshua за консультацію з проведення досліджень електричних властивостей пластинчастих частинок, Ewout van der Veer за підготовку зразків, а також ТЕМ аналіз та карту поляризації, доктору Vaclav Ocelik за ТКД дослідження та консультації в проведенні СЕМ та ЕДС аналізів, Jacob Vaas за консультації в проведенні РФА та ТГА, Henriët van Mil-Boddevelde за допомогу в організаційних питаннях. Подяка проектам ENGIMA та MELON за можливість проведення частини досліджень в провідних наукових установах Європи. Подяка голові Спеціалізованої Вченої Ради д.х.н. Бондару Анатолію Адольфовичу та вченому секретарю д.х.н. Красовському Віталію Петровичу за розгляд дисертаційної роботи та вирішення організаційних питань. Подяка членам Спеціалізованої Вченої Ради проф., д.х.н. Судавцовій Валентині Савеліївні, проф., д.х.н. Кулікову Леоніду Мінейовичу, д.х.н. Оксані Корнієнко, а також опонентам д.х.н. Сокольському Георгію Володимировичу та д.х.н. Солопану Сергію Олександровичу за розгляд дисертаційної роботи та слушні зауваження.