

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КОВАЛЕНКО ОЛЬГА АНАТОЛІЇВНА**

Гриф

Прим. № \_\_\_\_\_

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

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

02.00.04 – фізична хімія

102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ О.А.Коваленко

Науковий керівник: Рагуля Андрій Володимирович, доктор технічних наук,  
професор, академік, чл.-кор. НАН України

**Київ - 2024**

## 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  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{BaTiO}_3$ . 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  $\text{BaTiO}_3$ , мінімізації температури термічного розкладу проміжного комплексу, а також розмірів частинок кінцевого  $\text{BaTiO}_3$ . Показано залежність фазового складу та розмірів агрегатів від співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$ . Показано залежність розмірів кристалітів та частинок від умов осадження прекурсору та співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$ . 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 прекур-сору та розчинника, концентрації реагентів, рН середовища, температури та тривалості процесу) на розвиток ізо- та анізотропної структури кристалу на основі  $\text{BaTiO}_3$  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 нано-стержней  $\text{BaTiO}_3$  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 прекурсору ( $S_R = 6 - 9$ ) 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 BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub>. Показано склад прекурсору та особливості його трансформації в мезокристал BaTiO<sub>3</sub>.

Вперше виміряно електричні властивості безпосередньо нанорозмірних пластин на основі BaTiO<sub>3</sub> та його проміжних сполук. Вперше виявлено резистивні властивості пластинчастих зразків прекурсору та BaTiO<sub>3</sub>, що вказує на потенційне використання даних зразків в якості шару резистивного перемикування в мемристорах.

Ключові слова: *наноструктури, BaTiO<sub>3</sub>, 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 BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub>, minimization of the thermal decomposition temperature of the intermediate complex, as well as the particle sizes of the final BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub>, 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 BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>. The composition of the precursor and the features of its transformation into a BaTiO<sub>3</sub> mesocrystal are shown.

For the first time, the electrical properties of nanoscale plates based on BaTiO<sub>3</sub> and its intermediate compounds were directly measured. For the first time, the resistive properties of plate-shaped samples of the precursor and BaTiO<sub>3</sub> were revealed, which indicates the potential use of these samples as a resistive switching layer in the memristors.

Keywords: *nanostructures, BaTiO<sub>3</sub>, perovskite, single crystalline, polycrystal, crystallization mechanism, oxalate complex, deposition, hydrothermal synthesis, thermal decomposition, morphology, anisotropy, resistive properties.*

## 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 ретгенофазового аналізу отриманих зразків, проведення розрахунків втрати маси, ОКР, структури сполуки, підготовка рукопису статті) (**моностаття в періодичному фаховому виданні категорії Б**).
- 4. Коваленко О.А.** Вплив параметрів синтезу прекурсору 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 ретгенофазового 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 BaTiO<sub>3</sub> з використанням різних органічних кислот різної концентрації, проведення седиментаційного аналізу, проведення ІЧС аналізу та розшифровка ІЧ спектрів зразків, підготовка рукопису статті (**журнал категорії Б**).

**7. Коваленко О. А.** Особливості добування 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 BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles / Kovalenko, O. A., I. O. Dulina, and A. V. Ragulya // Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. — 2016 – P. 01PCSI06-1. ISBN: 978-150902513-8, <https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757263>. *Особистий вне-сок здобувача*: розрахунок складу та приготування суспензій на основі BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub>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 BaTiO<sub>3</sub>. 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 BaTiO<sub>3</sub> 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 BaTiO<sub>3</sub> 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 Kržmanc, 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)

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b> .....	13
<b>ВСТУП</b> .....	14
<b>1 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЗО- ТА АНІЗОТРОПНИХ НАНОСТРУКТУР ТИПУ ПЕРОВСКІТУ. ЛІТОГЛЯД</b> .....	22
1.1 Структура та властивості ізо- та анізотропних наноструктур типу перовскіту. Структурно-морфологічні особливості, перспективи, застосування та вимоги .....	22
1.2 Загальна характеристика методів синтезу, їх переваги та недоліки.....	25
1.3 Отримання сферичних наночастинок $\text{BaTiO}_3$ методом термічного розкладу оксалатного прекурсор (метод Пекіні).....	27
1.4 Гідротермальний метод для отримання анізотропних стержнеподібних наночастинок $\text{BaTiO}_3$ .....	30
1.4.1 Механізм кристалізації наноструктур $\text{BaTiO}_3$ в гідротермальних умовах .....	30
1.4.2 Вплив параметрів синтезу на анізотропний ріст нанокристалу .....	39
1.4.2.1 Вплив вихідних реагентів .....	40
1.4.2.2 Вплив перенасичення, концентрації та рН.....	44
1.4.2.3 Вплив природи розчинника та ПАР .....	46
1.4.2.4 Вплив перемішування.....	48
1.4.2.5 Вплив режиму термічної обробки .....	49
1.4.2.6 Отримання монокристалічних анізотропних наночастинок .....	51
<b>Висновки до розділу 1</b> .....	54
<b>2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА АППАРАТУРА</b> .....	56
2.1 Методика отримання ізометричних наночастинок на основі $\text{BaTiO}_3$ методом Пекіні .....	56
2.2 Методика отримання анізотропного $\text{BaTiO}_3$ гідротермальним методом .....	58
2.3 Визначення співвідношення $\text{Ba}/\text{Ti}$ .....	59

2.4	Визначення $\zeta$ -потенціалу методом лазерного розсіювання світла .....	60
2.5	Визначення фазового складу та структурних параметрів решітки методом рентгенівської дифракції .....	60
2.6	Диференціально-термічний аналіз .....	60
2.7	Скануюча електронна мікроскопія.....	61
2.8	Трансмійна електронна мікроскопія .....	62
2.9	Інфрачервона спектроскопія .....	62
2.10	Електричні вимірювання пластинчастих наночастинок $\text{BaTiO}_3$ та його прекурсорів .....	62
<b>3 ОТРИМАННЯ СФЕРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТИТАНАТУ БАРІЮ МЕТОДОМ ПЕКІНІ .....</b>		<b>64</b>
3.1	Вплив умов осадження (концентрація реагентів та рН середовища) прекурсорю титаніл оксалату барію на його фізико-хімічні властивості продукту його термічного розкладу.....	65
3.2	Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи продуктів термічного розкладу.....	68
3.3	Термічний розклад прекурсорів, осаджених за різних умов .....	72
3.4	Дослідження впливу параметрів синтезу зразків на розміри утворених кристалітів та частинок на їх основі .....	76
3.5	Дослідження агрегативної стійкості на структуру пластинчастого зразка на основі $\text{BaTiO}_3$ .....	80
<b>Висновки до розділу 3 .....</b>		<b>85</b>
<b>4 СИНТЕЗ АНІЗОТРОПНИХ СТРУКТУР <math>\text{BaTiO}_3</math> ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ .....</b>		<b>87</b>
4.1	Термодинаміка процесу утворення $\text{BaTiO}_3$ .....	87
4.2	Дослідження впливу природи та концентрації ПАР на розвиток структури $\text{BaTiO}_3$ .....	91

4.3 Дослідження впливу перенасичення на структурно-морфологічні особливості отриманого нанопорошку $\text{BaTiO}_3$ .....	98
4.4 Дослідження впливу тривалості гідротермальної обробки та кінетики процесу на розвиток структури $\text{BaTiO}_3$ .....	110
4.5 Дослідження впливу природи та концентрації реагенту за умови різних $\text{Na/Ba}$ та пересичення на розвиток структури $\text{BaTiO}_3$ .....	114
4.6 Дослідження структури стержнів $\text{BaTiO}_3$ .....	121
4.7 Особливості формування структури $\text{BaTiO}_3$ .....	125
<b>Висновки до розділу 4</b> .....	128
<b>5 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МЕЗОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛАСТИНЧАСТИХ НАНОЧАСТИНОК <math>\text{BaTiO}_3</math></b> .....	130
5.1 Особливості перетворення пластинчастого прекурсор у $\text{BaTiO}_3$ під час його термічного розкладу.....	130
5.2 Особливості кристалізації фази $\text{BaTiO}_3$ .....	135
5.3 Електричні вимірювання пластин на основі $\text{BaTiO}_3$ .....	136
5.4 Регулювання морфології та структури анізотропних наночастинок на основі $\text{BaTiO}_3$ .....	138
<b>Висновки до розділу 5</b> .....	140
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ</b> .....	141
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	143
<b>ДОДАТОК. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ</b> .....	158
<b>ПОДЯКА</b> .....	162

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

1D / 2D – одно/ двовимірні

ОКР – область когерентного розсіювання

$S_R$  – відносне перенасичення йонами  $Ba^{2+}$

AR – співвідношення сторін одновимірної частинки

ЕГ – етиленгліколь

ПЕТ – пентаеритрит

ЕДС – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

ПСМ – п'єзосилова мікроскопія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

РФА – рентгенофазовий аналіз

ТГА – диференціальний термічний аналіз

ІЧС – інфрачервона спектроскопія

ТКД – трансмісійна дифракція ліній Кікучі

## ВСТУП

**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 багат шарові конденсатори), протягом останнього десятиліття отримали нові призначення в сучасній фотовольтаїці, фотокаталізі, сенсорах, електрохімічних джерелах струму, нелінійній 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 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 держ-бюджетної 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 іонів 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 осажденного 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 характеристики 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  $\text{pH} = 1$  та концентрації реагентів  $1.5 \text{ M}$  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  $25 \text{ nm}$  за температури  $720 \text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, що зменшення гідроксильних груп у структурі, зниження температури розкладу прекурсору, застосування неізотермічного режиму розкладу проміжної сполуки, а також забезпечення умов  $\text{Ba/Ti} < 1$  обумовлює формування дрібніших кристалітів ( $22 \text{ nm}$ ) та розмірів частинок ( $25 \text{ nm}$ ) за нижчої температури ( $720 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Вміст фази  $\text{BaTiO}_3$  в багатофазній системі та розміри агрегатів наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  демонструють пряму залежність від співвідношення  $\text{Ba/Ti}$ . Зниження температури розкладу прекурсору від  $720^\circ\text{C}$  до  $630^\circ\text{C}$ , а також зменшення розмірів частинок від  $22 \text{ nm}$  до  $8 \text{ nm}$  можливо за рахунок зменшення швидкості нагріву від  $10 \text{ }^\circ\text{C/хв}$  до  $2.5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ .
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 ( $1.5 \text{ M}$ ) у формуванні гексагональних двовимірних структур  $\text{BaTiO}_3$ . 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/Ba, тривалість процесу, перемішування) на анізотропію структури кристалів BaTiO<sub>3</sub>. Показано, що отримання однофазних наностержнів BaTiO<sub>3</sub> 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 ( $c/a = 1.013$ ) стрижнеподібних частинок з шириною 90 нм та довжиною понад 800 нм.

5. Вперше показано, що формування одновимірних монокристалів BaTiO<sub>3</sub> відбувається за умови використання анізотропного прекурсору гліколяту барію, як шаблону для топохімічної реакції, замість традиційного титанату Na<sup>+</sup> або K<sup>+</sup>. При цьому необхідне достатнє перенасичення розчину йонами Ba<sup>2+</sup> 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  $\text{BaTiO}_3$  з високою орієнтацією кристалітів (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  $\text{BaTiO}_3$ . Показано склад та механізм термічного розкладу проміжної фази.

8. Вперше виміряно електричні властивості окремих нанорозмірних пластин на основі  $\text{BaTiO}_3$  та його проміжних сполук, що свідчить про потенційну можливість отримання нанорозмірних мемристорів. Кінцевий продукт  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами 50 – 100 нм потрібні для виготовлення компонентів пасивної електроніки, зокрема, багатошарових керамічних конденсаторів, за умови їх допування оксидами лужно-земельних та рідкісно-земельних 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 застосувати 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.

# 1 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЗО- ТА АНІЗОТРОПНИХ НАНОСТРУКТУР ТИПУ ПЕРОВСКІТУ. ЛІТОГЛЯД

## 1.1 Структура та властивості ізо- та анізотропних наноструктур типу перовскіту. Структурно-морфологічні особливості, перспективи, застосування та вимоги

Стрімкий розвиток електронної промисловості вимагає постійного пошуку нових технічних рішень, що зазвичай включають вдосконалення вже існуючих технологій. У матеріалознавстві, наприклад, це передбачає виробництво матеріалів з чітко визначеними фізико-хімічними властивостями. Для наноелектронних, фотоелектронних пристроїв та пристроїв для збереження даних, властивості матеріалів у формі твердих частинок мають особливе значення. Одновимірні (1D) структури вже деякий час перебувають у центрі уваги, особливо через їх привабливі та нові оптичні та електричні властивості [1–4].

Сполуки типу перовскіту із загальною формулою  $ABO_3$  (рис.1.1) – це найбільш вивчені фероелектричні оксиди завдяки унікальним діелектричним та сегнетоелектричним властивостям [5, 6]. Сполуки на основі  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  і  $PbZrO_3$  утворюють тверді розчини один з одним і з великою кількістю інших оксидів, забезпечуючи величезну різноманітність сегнетоелектричних властивостей [7]. Зокрема, сполуки  $BaTiO_3$  та  $Pb(Zr,Ti)O_3$  широко використовуються завдяки їх високим діелектричним та п'єзоелектричним коефіцієнтам. відповідно [8, 9]. Завдяки цьому, дані матеріали широко застосовується для виготовлення енергонезалежних елементів цифрової пам'яті, багатошарових тонкоплівкових конденсаторів, електронних перетворювачів, а також піроелектричних датчиків, електрооптичних модуляторів, нелінійної оптики тощо [10]. Завдяки унікальним фероелектричним та діелектричним властивостям,  $BaTiO_3$  широко використовується в якості конденсатора [11]. Застосування нанорозмірних частинок  $BaTiO_3$  дозволяє отримати кераміку високої щільності, а отже, покращує властивості продукту. Крім того, зменшення розміру частинок  $BaTiO_3$  у полімерному композиті дозволяє збільшити значення

діелектричної проникності [11]. Також для отримання тонкого керамічного шару діелектрика  $\text{BaTiO}_3$  необхідна висока стехіометрія (співвідношення  $\text{Ba/Ti}$  в діапазоні 0.99-1.01), кристалічність і високі дисперсні характеристики в суспензії [12]. Таким чином, контроль стехіометрії, розміру та структури наночастинок, що утворюють керамічний матеріал, представляє особливу область досліджень. Таке регулювання характеристики частинок може бути реалізовано шляхом вибору відповідного методу синтезу, а також ретельного налаштування синтезу

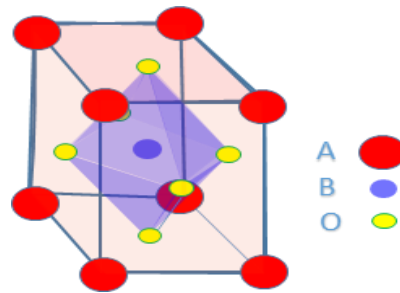


Рисунок 1.1 – Структура перовскіту: i) А-локація (координація додекаедра) з катіонами ( $\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ); ii) В-локація (координація октаедру) з катіонами ( $\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ); iii)  $\text{VO}_6$  кисневий октаедр

Останнім часом все більше уваги привертають перовскітні одновимірні (1D, one-dimensional) сегнетоелектричні наноструктури (включаючи нанодропи, наностержні та нанотрубки), в таких застосуваннях, як наносенсори та каталізатори для інтеграції в дієві електронні пристрої [1–4, 13–17], біологічні матеріали (імітують іонні канали, системи доставлення ліків, дослідження стовбурових клітин), фотодетектори, сонячні батареї, будівельні блоки для лазерних застосувань тощо [18, 19].

1D наночастинки демонструють надзвичайну довжину, гнучкість, квантові ефекти, механічну міцність, надзвичайно низьку щільність дислокації, чутливість на рівні однієї молекули, високий відгук тощо [1]. Оскільки розмір наночастинок можна порівняти з розміром домену, то можна вивчати динаміку і фізику домену. Крім того, сегнетоелектричні перовскіти (такі як системи  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  та  $\text{BaTiO}_3$ ) зі стержнеподібною формою мають критичний розмір

у 10 разів менший в порівнянні з аналогічною сферичною частинкою [20]. Більше того, завдяки деформації решітки можливе більш чутливе управління електричними, оптичними та магнітними властивостями, а також згладження температурної залежності діелектричної проникності. Особливу увагу привертає також можливість отримання структурованої кераміки внаслідок діамагнітної сприйнятливості анізотропних структур  $\text{BaTiO}_3$  [21–23].

Використання даних сполук у вигляді монокристалу дозволяє значно збільшити рухливість заряду, досягти кращої стабільності в порівнянні з їх полікристалічними аналогами [24–26]. У монокристалах перовскіту немає границь зерна, що призводить до меншої кількості дефектів, на відміну від полікристалічної кераміки. Щобільше, ця монокристалічна природа надає їм унікальні оптичні та електричні властивості, які залежать від розміру та форми кристалітів [14].

На відміну від об'ємних частинок, властивості наночастинок суттєво залежать від розміру, форми та структури. Тому існують певні вимоги щодо структурно-морфологічних параметрів отриманих наночастинок  $\text{ABO}_3$ : визначена морфологія, стабільність форми та структури, вузький розподіл за розмірами та формою, висока кристалічність, низька агломерація тощо. Оскільки кінцеві властивості продукту суттєво залежать від морфологічних особливостей порошків та особливостей їх поведінки в суспензіях, виникає потреба у прецизійному контролі розміру і форми синтезованих наночастинок. Реалізація даного контролю, своєю чергою, безпосередньо залежить від способу їх отримання. Тому актуальним завданням є дослідження впливу параметрів методу Пекіні та гідротермального методу на особливості структуроутворення монокристалів на основі  $\text{BaTiO}_3$  та на розвиток морфології даного нанопорошку з метою подальшого застосування ізо- та анізотропічних наночастинок в технологіях виробництва перспективних керамічних наноматеріалів.



## 1.2 Загальна характеристика методів синтезу, їх переваги та недоліки

Існують різні методи синтезу наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , серед яких виділяють фізичні (наприклад, твердофазний синтез [27–30], та хімічні (зокрема, золь-гель [31–34], Пекіні [35–43], гідротермальний [44–48] тощо).

Особливо критичним є вибір методу для успішного отримання анізотропних структур, що вимагає більш глибокого розуміння конкурентних процесів зародження та росту кристалу, а також більш тонкого контролю параметрів синтезу.

Найпростішим є традиційний твердофазний синтез, що дозволяє отримати оксидні сполуки однокроково, швидко, та у великому обсязі. Проте він має ряд недоліків, пов'язаних з високою температурою процесу, можливістю отримання лише найбільш термодинамічно стійких кристалів, утворення вторинних високотемпературних фаз, а також грубодисперсного порошку внаслідок коалесценції та росту частинок з низьким контролем розміру отриманого продукту.

Натомість, такі хімічні методи, як метод розплаву солей, золь-гель, Пекіні, самозгорання, зворотне міцелоутворення, обумовлюють проведення процесів в розчині, що дозволяє забезпечити процес за нижчих температур, забезпечуючи однорідність, високу стехіометрію, чистоту та вузький розподіл за розмірами, а також можливість отримання складних і метастабільних фаз з регулюванням морфології наночастинок. Це робить їх перспективними методами з точки зору отримання наночастинок з анізотропною формою [1, 3].

Найбільш зручним хімічним методом з точки зору швидкого отримання стехіометричного нанопорошку з вузьким розподілом за розмірами, мінімізацією вторинних фаз, можливістю отримання широкого різноманіття нанопорошків за стандартних умов, а також низькою собівартістю та тривалістю процесу, є метод Пекіні [36, 42, 43, 49], що представляє собою осадження оксалатного прекурсору з колоїдних розчинів з подальшим термічним розкладом отриманого прекурсору до кінцевого продукту. Стержні діаметром 50 – 200 нм можуть бути отримані методом розплаву солей [50], тоді як методом Пекіні можна отримати стержні

діаметром 14 – 60 нм і довжиною понад 98 нм [10, 51, 52]. Однак, недоліками даного методу є складність в прецизійному контролі морфології та співвідношення сторін частинок, а також в досягненні високої однорідності нанопорошку та тетрагональності структури наночастинок на його основі (яка зазвичай низька або відсутня для вказаного методу). Більше того, високі температури (понад 700°C) призводять до небажаних процесів коалесценції, укрупнення частинок та агрегації, а також широкого розподілу за розмірами.

Натомість, гідротермальний метод дозволяє отримати наночастинки високої чистоти, дрібного розміру, з вузьким розподілом частинок за розмірами, високою однорідністю та стехіометрією, високою кристалічністю, контрольованою мікроструктурою, мінімальними дефектами, а також можливістю отримання складних метастабільних сполук в одностадійному процесі [53]. Морфологію та структуру можна контролювати за допомогою параметрів синтезу, таких як природа та концентрація реагенту, рН, режим термічної обробки, склад розчинника, додавання поверхнево-активної речовини (ПАР) та перемішування. Тому гідро- та сольвотермальна техніки є найбільш зручними методами для отримання наночастинок з анізотропною формою [54] і нині вважаються передовою технологією для отримання сучасних матеріалів для нанотехнологічних застосувань.

Недоліками таких хімічних перспективних методів, як золь-гель та гідротермальний синтез, є пористість, не повне видалення органіки, відхилення від стехіометрії, тривалість процесу, висока вартість реагентів, а також низький вихід продукту [55]. Більше того, хоча більшість сучасних робіт присвячено особливостям синтезу тетрагональних нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  даним методом, лише деякі роботи висвітлюють конкретні умови отримання тетрагональних анізотропних одновимірних наночастинок [10, 14, 56]. Крім того, залишаються питання прецизійного контролю морфології частинок через складний механізм їх утворення. Зокрема, конкуренції між гомогенними процесами зародження в об'ємі та гетерогенними процесами зародження на межі поділу, механізмами

реакції розчинення-осадження та іонообмінними реакціями, а також конкуренцією між зародженням та ростом частинок [57, 58].

### 1.3 Отримання сферичних наночастинок $\text{BaTiO}_3$ методом термічного розкладу оксалатного прекурсор (метод Пекіні)

Наночастинки отримують за допомогою хімічної реакції між компонентами розчину і перериванням реакції в певний момент часу, після чого дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в твердий. Умови осадження регулюють за допомогою зміни рН, температури, додавання буферних розчинів, В якості осаджувача найчастіше використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, щавелеву кислоту, оксалат амонію [59].

Однією з основних характеристик осадженого титаніл оксалату барію є його стехіометрія ( $\text{Ba/Ti} = 1$ ), що дозволяє зменшити кількість вторинних фаз і отримати стехіометричний титанат барію. Іншою вимогою є аморфна природа прекурсор, що покращує твердофазну дифузію на наступному кроці термолізу прекурсор і дозволяє регулювати розмір частинок отриманого нанопорошку.

Дані літератури щодо впливу рН реакційного середовища на фазу осадженого прекурсора суперечливі (рис.1.2).

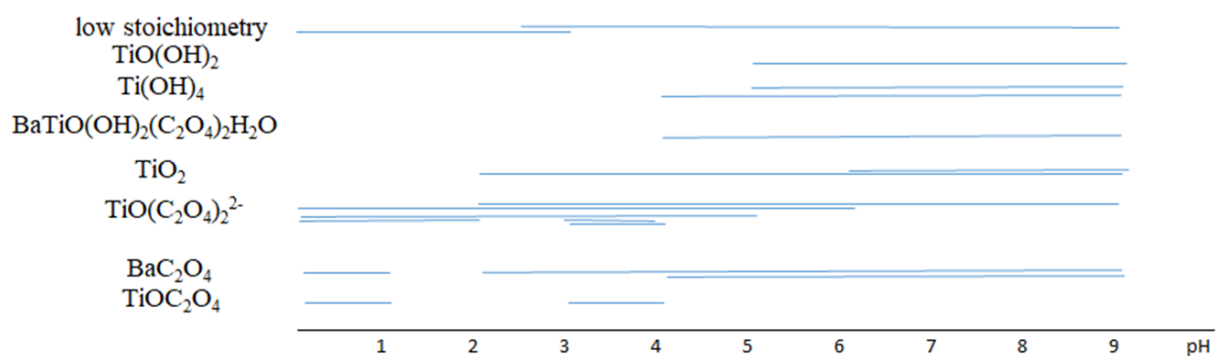


Рисунок 1.2 – Ілюстративна схема фаз, що виділяються при різних рН

Незважаючи на можливість повного осадження металів з утворенням чистого перовскіту при рН вище 5 – 7 [60], оксалатний метод передбачає осадження оксалатного комплексу при нижчому рН, що є більш привабливим з точки зору

високого виходу та простоти процесу. Відповідно до розрахунку констант рівноваги та продуктів розчинності [61], оптимальне значення рН при концентрації реагентів вище 0.02М для повного осадження стабільного титанілаксалату барію становить 4-5 за рахунок утворення стабільного комплексу іонів  $Ba^{2+}$  з оксалатом, іонів при рН вище 4, тоді як комплекс  $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$  утворюється в діапазоні рН 1-5 [61]. Однак дані щодо області рН для високої стехіометрії попередника коливаються від рН =2.5 [62] до рН вище 3 [61]. Коли рН нижче 1, утворюються суміші оксалатів металів, а також іони  $TiO^{2-}$ , які конкурують з іонами  $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ . Сполука  $TiO(OH)_2$  продовжує випадати в осад при рН вище 3 [63], а  $TiOH(C_2O_4)$  і  $TiOH(OH)_2$  утворюються при надлишку оксалат-іонів. При підвищенні рН вище 5  $BaTiO(C_2O_4)_2$  стає нестабільним, і випадає суміш  $TiO(OH)_2$ ,  $Ti(OH)_4$ ,  $TiO(C_2O_4)_2(OH)_2$ ,  $TiO_2$ ,  $BaCO_3$ , а також желеподібний  $BaTiO(OH)_2C_2O_4H_2O$ , який потребує вищої температури розкладу. При такому високому рН іони  $Ba^{2+}$  вимиваються, що призводить до утворення комплексу, збагаченого йонами  $Ti$  [61][63]. На діаграмі рН спостерігається переважно осадження  $TiOC_2O_4$ ,  $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$  і  $TiO(OH)_2$  при підвищенні рН від 1 до 3-4 і вище 5, відповідно [64].  $BaTiO_3$ , отриманий за допомогою модифікованого оксалатного методу з контролем рН і потоком  $O_2$ , показує, що нанопорошок, отриманий при рН 3 замість 1, призводить до осадження суміші карбонатів і оксалатів замість чистого оксалатного комплексу, і дозволяє утворювати монофазу  $BaTiO_3$  вже при 650 – 720 °С [65]. Типовий механізм руйнування осадженого  $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  описаний у ряді статей, де проміжними продуктами вважаються  $BaTiO(C_2O_4)CO_3$ , суміш  $BaO$  та  $TiOC_2O_4$  [66],  $BaTiO_2(CO)_2$  [67].

В праці [63] детально описаний вплив умов оксалатного синтезу титанат барію на розмір та морфологію кінцевого продукту. Зокрема, у вказаній роботі показано, що використання в якості вихідних реагентів хлоридів або нітратів металів обумовлює відповідно аморфність або кристалічність отриманого титанілу оксалатного прекурсуру.

Припускається, що формування аморфного титаніл оксалату барію (ВТО) відбувається внаслідок утворення в водному розчині  $TiCl_4$  високозаряджених частинок  $TiO_2Cl^+$ , що адсорбуються на поверхні осаджених мікрокристалічних частинках, інгібуючи подальший ріст кристалу. Більше того, хлор діє як комплексоутворювач, утримує йони  $Ti$  в розчині, дестабілізуючи при цьому гідроксиди металу, що призводить до більш повного осадження титаніл оксалату барію. Тому для отримання аморфного титаніл оксалатного прекурсор, в якості вихідного джерела  $Ti^{4+}$  використовують хлориди [63]. Для запобігання росту частинок за рахунок механізму дозрівання Оствальда в умовах підвищених температур, синтез необхідно проводити в стандартних умовах.

Для багатьох рідкоземельних елементів в якості осаджувача обирають оксалат амонію  $(NH_4)_2C_2O_4$  або щавелеву кислоту  $H_2C_2O_4$ , однак деякі оксалати розчиняються в надлишку оксалату амонію. Часто в якості осаджувального агента використовують розчин щавелевої кислоти в етанолі. Роль етанолу полягає в зниженні розчинності оксалатів металів, що сприяє більш повному осадженню комплексу титаніл оксалату барію. Якщо швидкість осадження різних елементів комплексу різна, то відбувається осадження однієї малорозчинної речовини на поверхні іншої.

Стехіометрія  $BaTiO_3$  визначається величиною співвідношення  $Ba/Ti$  титаніл оксалатного комплексу, яка, в свою чергу, визначається параметрами осадження органічного прекурсор, зокрема, рН, концентрацією реагентів та температурою процесу. Розрахунки рН розчину на основі даних щодо констант рівноваги та концентрації вихідних реагентів дозволяють визначити оптимальні значення рН для отримання сполуки заданого складу. Таким чином, за рахунок контролю рН і концентрації розчинів вихідних реагентів можна регулювати повноту осадження конкретного комплексу. Незважаючи на наявні дані щодо структури утвореного комплексу за різних умов осадження, визначення/прогнозування комплексу та його вплив на поведінку термічного розкладання потребують подальших досліджень.

## 1.4 Гідротермальний метод для отримання анізотропних стержнеподібних наночастинок $\text{BaTiO}_3$

### 1.4.1 Механізм кристалізації наноструктур $\text{BaTiO}_3$ в гідротермальних умовах

Гідротермальний синтез являє собою процес розчинення-осадження малорозчинних сполук в умовах високої температури (вище  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) та тиску (вище  $1\text{ атм}$ ) в водному середовищі. Кристалізація наночастинок в гідротермальних умовах відбувається внаслідок відхилення від умов рівноваги і перенасичення системи, що можна ініціювати за допомогою зміни температури, тиску або концентрації реагентів.

Процес кристалізації включає стадії зародкоутворення та подальшого росту утворених нанокристалів (рис. 1.3). Залежно від того, в об'ємі чи на поверхні відбувається зародкоутворення, його поділяють на гомогенне або гетерогенне, відповідно (область III, рис.1.3). Процеси зародкоутворення та росту конкурують між собою, і домінування певного процесу визначає характер росту частинок. Таким чином, остаточну морфологію наночастинок можна контролювати шляхом регулювання форми зародків та визначення напрямку росту кристалів шляхом регулювання цих двох режимів [68].

Механізм кристалізації може бути представлений наступним чином. На першій стадії (область I, рис. 1.3) утворюються скупчення атомів розчиненого початкового реагенту. У цьому регіоні існує стабільний стан без проходження процесу кристалізації. На другому етапі (область II, рис. 1.3) сформовані кластери агрегуються в умовах перенасичення і утворюють зародки (точка N на рис. 1.3). Це відбувається після досягнення часу індукції ( $t_i$  на рис. 1.3) при концентрації, достатньої для формування поверхні та формування зародку з критичним розміром. На цій стадії відбувається спонтанна кристалізація. Після зародження концентрація атома зменшується і нижче концентрації насичення (точка S на рис.1.3), відбувається гетерогенне зародкоутворення та ріст кристалів (область III, рис. 1.3). Гетерогенне зародкоутворення може бути обмежене

швидкістю реакції між іонами Ва і Ті-поверхнею або перенесенням іонів Ва в реакційну зону. Залежно від лімітуючого процесу виникають різні поведінки та швидкості кристалізації. Ці два процеси та процеси росту представлені на рис.1.2 як 3 лінії в регіоні III. При цьому нова фаза спочатку формується на мікроскопічному рівні, не змінюючи макроскопічних параметрів. Процес визначається локальними змінами параметрів, тобто коливаннями, що виникають всередині будь-якої термодинамічної системи [58]. Утворені зародки трансформуються в нанокристали за рахунок атомів розчиненого прекурсору до досягнення рівноважного стану між атомами на поверхні нанокристала та атомами в розчині. Після зародкоутворення подальший ріст відбувається за термодинамічно або кінетично контрольованими режимами росту.

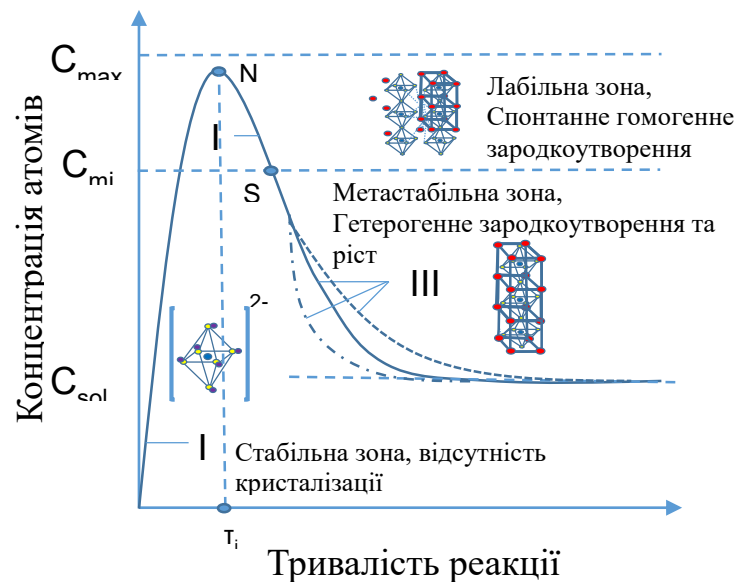


Рисунок 1.3 – Механізм кристалізації при перенасиченні ( $C_{min}$  і  $C_{max}$  – мінімальне і максимальне значення концентрації насичення, відповідно;  $C_{solub}$  – рівноважна концентрація; N – початок гомогенного зародкоутворення; S – початок гетерогенного зародкоутворення;  $\tau_i$  – час індукції)

Термодинамічний розгляд зародкоутворення дозволяє описати критичний розмір нанокристала за допомогою енергії Гіббса. Об'ємну енергію Гіббса (G) для рідини записують наступним чином [58, 69]:

$$\Delta G = U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S + \sigma \Delta A$$

де  $p$  – тиск пари, атм;

$T$  – абсолютна температура, К;

$\sigma$  – поверхневий натяг, Дж/м<sup>2</sup>;

$V$  – мольний об'єм рідини, л;

$A$  – площа поверхні, м<sup>2</sup>;

$U$  – об'ємна внутрішня енергія рідини, Дж;

$S$  – ентропія рідини, Дж/К.

Класична теорія нуклеації передбачає, що  $\Delta G$  можна виразити, як суму об'ємної ( $\Delta G_v$ ) і поверхневої ( $\Delta G_s$ ) [58, 69, 70]:

$$\Delta G_{hom} = \Delta G_v + \Delta G_s = \Delta G_v + \Delta A \cdot \sigma \cdot V^{\frac{2}{3}} = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

Для гомогенного зародкоутворення в системі «пар-рідина» або «пар – тверде тіло» критичний розмір зародку можна розрахувати та передбачити за допомогою рівняння Гіббса-Томсон [58, 69, 70]:

$$RT \ln \frac{p_i}{p_{sat}} = \frac{2\sigma v}{r_i}$$

де  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(мол·К),  $i$  – кількість молекул в новій фазі,  $p_i$  та  $p_{sat}$  – тиск пари над поверхнею і тиск насиченої пари, відповідно, атм.

З даного рівняння видно, що за вищого тиску і ступеню перенасичення формуються дрібніші зародки. В такому разі логічно очікувати подібне в системі «рідина – тверде тіло», тобто полегшення формування поверхні нової фази та зменшення критичного розміру зародку зі зростанням перенасичення системи.



За критичних умов, тобто  $\Delta G / \Delta r = 0$ : критичний радіус за умови гомогенного зародкоутворення може бути виражений наступним чином [58, 69, 70]:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G}$$

Варто зазначити, що критичний розмір зародку однаковий для гомогенного та гетерогенного зародження, тоді як об'єм може бути значно меншим у випадку гетерогенного зародження через кут змочування. Таким чином, для гетерогенного зародкоутворення необхідно врахувати функцію кута контакту або коефіцієнта змочування ( $f(\theta)$ ). Таким чином, термодинамічний бар'єр для конденсації на поверхнях задається формулою [70]:

$$\Delta G = \Delta G_{hom} f(\theta) = \left[ \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \right] \left[ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right]$$

Інтенсивність формування зародку може бути виражена наступним чином [57]:

$$J = \frac{Z}{2\tau} \exp \frac{-A}{kT}$$

Рушійною силою для росту є відмінність між термодинамічними потенціалами вихідної та нової фаз. Так, ріст нанокристалу можливий лише за умови меншого потенціалу новоутвореної фази, тобто  $\mu_{II} < \mu_I$  [57]. Для граней росту (001) та (110) термодинамічні потенціали повинні задовольняти вимогу  $\mu_i > \mu_I > \mu_{II}$ , тоді як для грані зростання (111) з рівними іонами заряду:  $\mu_I > \mu_{II} > \mu_i$  [57]. Зі збільшенням  $\mu_I$  кількість граней зменшується до країв і кутів, поки термодинамічні потенціали після останнього будівельного блоку в 1-2 напрямках не стануть задовольняти умову  $\mu_i < \mu_I > \mu_{II}$ . Розмір частинок

встановлюється за умови рівності термодинамічного потенціалу нової фази (фаза II) та початкової фази (фаза I), тобто  $\mu_I = \mu_{II}$ .

Радіус частинок, пов'язаний з термодинамічним потенціалом через рівняння Томсона для чистих крапель рідини [57]:

$$(\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \frac{2\sigma}{r} V_{II}$$

де  $\mu_r$  і  $\mu_\infty$  – термодинамічний потенціал частинки нової фази (індекс II),  $r$  – радіус частинки,  $V_{II}$  – молекулярний об'єм рідини, л.

Хімічний потенціал частки, що приєднується до поверхні або вилучається з неї, можна виразити через зміну вільної енергії Гіббса для даного процесу:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P,N}$$

Або через її мольну фракцію в ідеальному розчині:

$$\mu_{ideal} = \mu_0 + RT \ln(x_i)$$

Правильний ріст монокристала може бути реалізований лише при недостатньо високій насиченості, оскільки при збільшенні насичення енергія двовимірного утворення ядра зменшується, що призводить до багатошарового росту та утворення дефектів [57]. Таким чином, термодинамічний підхід дозволяє передбачати поведінку системи за умови зміни параметрів стану, а критичний розмір можна обчислити на основі термодинамічних даних.

Більш детальний розгляд механізму росту кристалів має велике значення для глибшого розуміння процесів кристалізації та оптимізації умов синтезу. Зазвичай зростання кристалів у розчині можна розділити на три основні типи:

перетворення *in situ*, розчинення-осадження, орієнтована збірка [29, 30, 71] (рис. 1.4 – 1.6).

Трансформація на-місці (*in situ*) (рис. 1.4) означає збереження морфології вихідних часток під час гідротермальної реакції. Таким чином, кінцева морфологія суттєво залежить від складу та властивостей шаблону. Як шаблон для подальшого внесення Ва-іонів до реакційної зони можна використовувати наночастинки  $\text{TiO}_2$  або шаруватий титанат. Цей механізм оснований на топохімічній реакції на поверхні  $\text{Ti}$  з утворенням  $\text{BaTiO}_3$  і подальшим Ва дифузиею через шар продукту з метою продовження процесу утворення  $\text{BaTiO}_3$  до повного виснаження  $\text{TiO}_2$ . За умови використання шаруватого титанату кристалізація  $\text{BaTiO}_3$  реалізується за допомогою механізму йонного обміну між йонами лугу в шаруватій структурі титанату (за умови слабкої взаємодії між шарами) та йонами лужноземельного металу з розчину [29]. Однак конкуренція процесу йонного обміну з гетерогенним зародком зі структурою перовскіту на поверхні шаблону або процесами розчинення-осадження може призвести до утворення полікристалів з шорсткою поверхнею, дендритних кристалів або навіть вільних частинок. Таким чином, необхідне вдосконалення кінетичної реакції для полегшення реакції йонного обміну та топохімічної реакції шаблонного перетворення в структуру перовскіт. Це може бути реалізовано шляхом підвищення температури, концентрації реагенту, налаштування параметрів реактора, а також застосування перемішування. Поліпшення кінетики також дозволить контролювати реакцію шляхом процесу розчинення речовини замість дифузії та зовнішнього перенесення іонів титану, таким чином, зберігаючи морфологію попередника та запобігаючи утворенню пористих структур [71]. Концентрація вихідних речовин та інші умови повинні бути чітко встановлені для забезпечення повноти реакції, що запобігає утворенню вторинної фази, а також призводить до однорідності та запобігає росту виділеного нанокристала з випадковою орієнтацією. Крім того, для забезпечення полегшення проникнення іонів Ва до поверхні  $\text{TiO}_2$  слід використовувати високопористі або аморфні прекурсори титану.

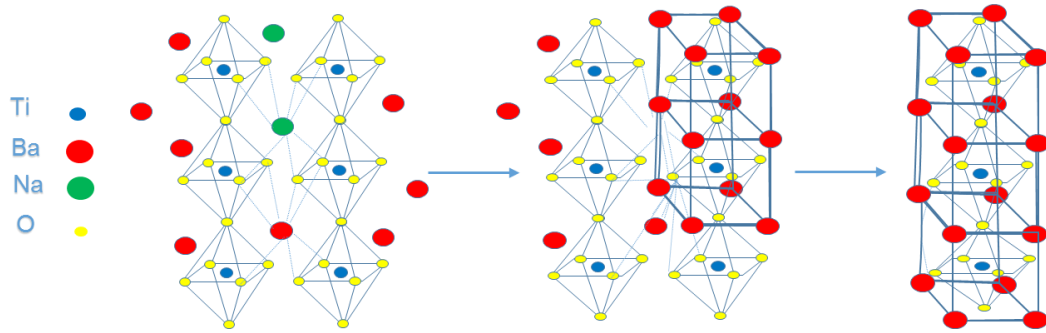


Рисунок 1.4 – Механізм кристалізації in situ анізотропних наноструктур BaTiO<sub>3</sub>

Механізм розчинення-осадження (рис. 1.5) заснований на розчиненні попередника за умови лужного середовища до форми  $Ti(OH)_x^{4-x}$  з утворенням зародків BaTiO<sub>3</sub> безпосередньо в об'ємі розчину (гомогенне зародження) або на поверхні TiO<sub>2</sub> (гетерогенне зародження). В останньому випадку розчинення TiO<sub>2</sub> може бути пригнічено через повне покриття поверхні новоутвореною фазою BaTiO<sub>3</sub> [29, 30, 71]. Тут катіони лужних металів грають найменшу роль через велику розчинність гідроксиду. Можуть виникати такі не бажані процеси, як вторинне зародкоутворення та хаотична агрегація. Внаслідок переважного процесу дифузії в данному випадку, зазвичай використовуються автоклави без перемішування, тому Ba-іони переносяться в реакційну зону досить повільно та обмежені перенасиченою областю навколо поверхні TiO<sub>2</sub>. Однак перевагою прямого вирощування з фази розчину (яка може бути водою, органічною речовиною або розплавом солей) з додаванням певних молекул для контролю росту є можливість однорідного зародкоутворення та утворення монокристалів. Тому для даної моделі механізму кристалізації фаза титану повинна бути добре розчинною.

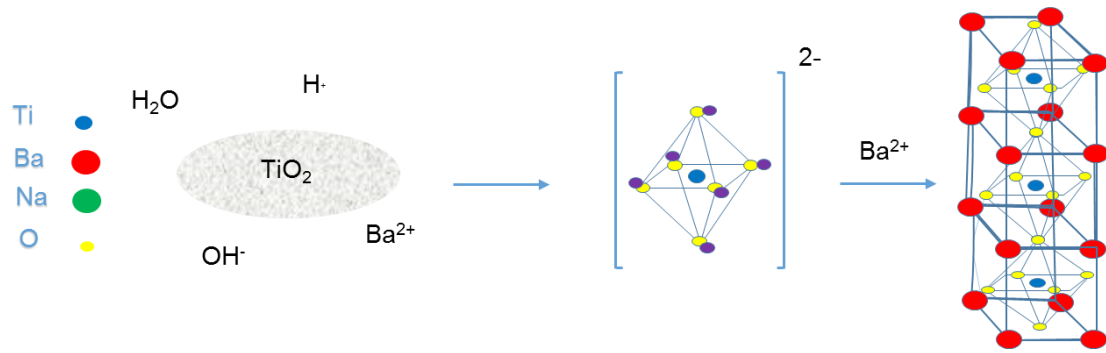


Рисунок 1.5 – Механізм кристалізації розчинення-осадження анізотропних наноструктур  $\text{BaTiO}_3$

Метод орієнтованої самозбірки дрібних нанокристалів у мезокристали (рис. 1.6) відбувається шляхом наноструктурування кристалографічно орієнтованих нанокристалів. Цей процес імітує класичні механізми росту кристалів, за винятком факту, що йони та молекули переміщуються нанокристалами. Це відбувається, коли попередники утворюють гелеподібну аморфну фазу з гідролізованого розчину на основі розчинної сполуки Ti в умовах сильно-лужного середовища. Даний гель має аморфну структуру полімерної мережі з порами та каналами, заповненими розчинником. Висока контактна площа гелі-сітки обумовлює високе та однорідне перенасичення, що призводить до зародження великої кількості малих нанокристалів. Оскільки дифузія нанокристалів через гелеву мережу сильно пригнічена, сформовані нанокристали мають достатньо часу для переорієнтації та вирівнювання в бажаному кристалографічному напрямку з утворенням мезокристалів [71]. Морфологія мезокристалічних речовин залежить від попередника, температури та складу розчинника. Однак, попри те, що мезокристал складно відрізнити від монокристалу, він є дуже дефектним через наявність пор і адсорбованих органічних молекул або полімерів, погану відповідність між площиною решітки сусідніх ланок, високу щільність дислокації, шорстку поверхню. Тому цей метод не є зручним і мало використовується.

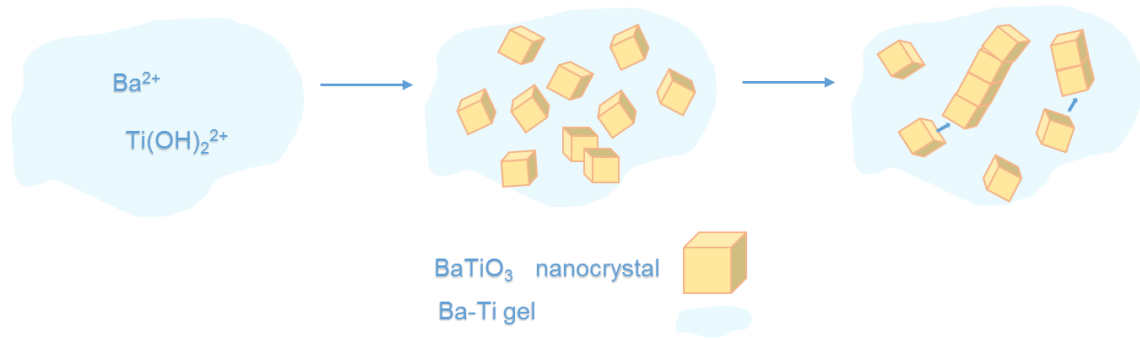


Рисунок 1.6 – Орієнтований механізм кристалізації анізотропної наночастинки BaTiO<sub>3</sub>

У кожного механізму є свої переваги та недоліки. З одного боку, застосування механізму росту на-місці дозволяє більш точно регулювати морфологію продукту, з іншого боку – розчинення-осадження дозволяє отримати однорідні монокристали. Обидва механізми на-місці та розчинення-осадження можуть виникати одночасно або один може домінувати. Таким чином, гідротермальний процес являє собою комбінування обох механізмів, де процес розчинення-осадження домінує на ранній стадії (з контролем зародження та зростання на цьому етапі), в той час, як перетворення на-місці переважає на другій стадії (керуваний швидкістю розчинення) [30]. Як правило, зниження поверхневої енергії є основною рушійною силою для росту кристалів та розвитку морфології [72]. Серед умов створення рушійної сили анізотропного росту можна виділити наступні: кристалографічна структура твердого матеріалу, використання шаблону (пористий алюміній [73], полімер), кінетичний контроль перенасичення, агент для пригнічення росту поверхні, обмеження краплею, самозбірка наноблоків, механічне подрібнення більших структур тощо [1, 3].

Загальна швидкість гетерогенного перетворення визначається швидкістю хімічної реакції або дифузійного процесу. Однак на практиці більшість процесів є проміжними між цими двома граничними випадками та швидкість цих двох процесів можна порівняти. Якщо лімітуючою стадією є швидкість реакції на поверхні, то дифузію можна прискорити змішуванням, подрібненням, розпиленням або зміною умов. Своєю чергою, дифузію можна контролювати

температурою, розподілом частинок за розміром, конструкцією реактора, а також концентрацією та тиском реагенту (кінетичні параметри). Слід зазначити, що іноді елементарні гетерогенні реакції мають складну кінетичну поведінку через можливість непередбачуваного впливу дифузійних процесів у певних експериментальних умовах [58]. Таким чином, відокремлення хімічного акту від явищ дифузії є однією з проблем розвитку кінетики гетерогенних процесів.

Таким чином, розгляд процесу зародження та росту через хімічний та термодинамічний аспекти дозволяє більш чітко зрозуміти механізм кристалізації та більш точно регулювати морфологію нанокристалів. Термодинамічний розгляд дозволяє прогнозувати та регулювати розмір та форму кристала. Ступінь перенасичення та різниця між термодинамічними потенціалами початкової та нової фаз визначають спрямоване зростання певних граней нанокристалу. Крім того, розвиток кристалічної структури безпосередньо залежить від способу кристалізації. Кристалізація з переважним механізмом на-місці дозволяє контролювати кінетику реакції та отримувати однорідні наночастинки з розробленою морфологією. З метою запобігання небажаних процесів, таких як надмірна довжина утворених наночастинок і полікристалічність, необхідне вдосконалення кінетики шляхом перемішування, регулювання температури, природи реагенту та концентрації тощо. Синтез наночастинок за механізмом розчинення-осадження з використанням певного добре розчинного неорганічного реагенту та ПАР дозволяє отримати однорідні монокристали з високим ступенем тетрагональності, що необхідно для високих сегнетоелектричних властивостей кінцевого матеріалу.

#### **1.4.2 Вплив параметрів синтезу на анізотропний ріст нанокристалу**

Гідротермальний метод заснований на розчиненні важкорозчинної речовини в закритому реакторі при високій температурі та тиску, де складні сполуки можуть кристалізуватися за один етап. Основним питанням кристалізації анізотропної наночастинок з розробленою морфологією є можливість термодинамічного та кінетичного контролю зародження та росту. Хоча варто

вказати, що спосіб прямої кристалізації чутливий до параметрів синтезу і змінюється протягом процесу розчинення-осадження, викликаючи подальше гетерогенне зародження [71]. Кристалізацію анізотропної наночастинки можна керувати такими параметрами синтезу, як: природа реагенту, концентрація реагенту, рН, режим термічної обробки, склад розчинника, додавання поверхнево-активної речовини, перемішування тощо [8].

#### 1.4.2.1 Вплив вихідних реагентів

Джерело йонів Ва і Ті, тип мінералізатора, а також концентрація реагенту визначають механізм кристалізації та, отже, морфологію кінцевої частинки. Мінералізатор виступає джерелом йонів гідроксиду для полегшення гідротермального синтезу нанокристалів. регулювання рН розчину та часу реакції, розчинення  $\text{TiO}_2$ , осадження Ва–Ті–ОН, зародження та каталізація росту [53]. Представниками мінералізаторів є  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$  та їх комбінації. В залежності від стану гідротермального процесу, концентрація мінералізатора в розчині попередника може коливатися в діапазоні 0.2 М – 15 М [8].

Як джерело йонів Ва зазвичай використовують  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  [30, 74], та  $\text{Ba(CH}_3\text{COO)}_2$  [8, 75]. Як джерело йонів  $\text{Ti}^{4+}$  можна використовувати  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  [30, 74] або Ті-алкоксид [75] для подальшого формування матриці  $\text{Ti(OH)}_4$  та подальшої кристалізації методом йонного обміну або розчинення-осадження (в розчині або на поверхні) .

Реактивність попередників відіграє вирішальну роль в повноті гідротермально утвореного чистого  $\text{BaTiO}_3$ . Висока здатність до реакції попередника забезпечує вищий вихід продукту, зменшення часу та температури процесу. Своєю чергою, реактивність визначається розчинністю реагенту. Як розчинність реагенту титану, так і енергія активації зростають у наступному порядку: рутил  $\rightarrow$  анатаз  $\rightarrow \text{TiOCl}_2 \rightarrow \text{Ti(OH)}_4$  [30, 54].



За умови лужного рН та використання розчинної сполуки на сонові титану, такої як  $\text{TiOCl}_2$  або алкоксиду титану, як попередник, відбувається швидкий гідроліз, необхідний для утворення аморфного водного гелеподібного осаду  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Кристалізація з  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  протікає набагато швидше і відбувається при нижчій температурі процесу, в порівнянні з рутилом або анатазом [71]. Таким чином, для повної реакції краще використовувати розчинні попередники, такі як  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  та  $\text{TiOCl}_2$  замість  $\text{TiO}_2$ .

Через високу реакційну здатність алкоксиду титану необхідне додавання крижаної оцтової кислоти або ацетил ацетону для стабільності алкоксиду та запобігання неконтрольованого гідролізу та конденсації, що призводить до неоднорідності та утворення фази анатази. Контрольований гідроліз та підвищення розчинності гідролізованого гелю  $\text{TiO}_2$  зменшує дифузну відстань між йонами Ва і Ті. Реакцію можна проводити за умови атмосферного тиску і  $100^\circ\text{C}$  без автоклава з вибором конкретного розчинника.

Використання галідів, зокрема, хлоридів, як вихідних реагентів дозволяє забезпечити високу кристалічність та ступінь тетрагональності отриманих нанокристалів. Це зумовлено більшою розчинністю солі та розчинністю  $\text{BaTiO}_3$  за умови використання даної солі, як прекурсорю [76]. За умови присутності галогенідів реактивність  $\text{TiO}_2$  знижується. Хлоридні йони регулюють швидкість росту фази та збільшують швидкість кристалізації, покращують кристалічність, сприяють гомогенному зародженню та росту кристалів. Таким чином, за умови використання неорганічного попередника, можна отримати значно менші частинки за умови нижчої температури, в порівнянні з використанням органічної сполуки.

Відповідно до літературних даних, наночастинки, отримані за умови використання  $\text{TiOCl}_2$ , демонструють форму пластинчастих стержней, з не регулярною морфологією, низьким співвідношенням сторін (3 – 10), а також шириною 5 – 50 нм та довжиною 50 – 200 нм [56], [77] Невеликий розмір наностержней та низьке співвідношення сторін можна пояснити синергетичним впливом етиленгліколю та хлорид-іонів. Молекули етиленгліколю вибірково

адсорбуються на певних гранях, обмежуючи його ріст і, таким чином, регулюють швидкість росту граней. Своєю чергою, хлоридні іони пригнічують ріст і покращують кристалізацію, забезпечуючи невеликий розмір наночастинок.

У випадку використання  $\text{TiO}_2$ , співвідношення сторін отриманих стержнеподібних частинок вище 7, однак ширина та довжина представляють більші значення (50 – 300 нм та понад 1.3 мкм, відповідно) з розширеним розподілом частинок за розмірами [78, 79].

Натомість, частинки, отримані за умови використання органічного прекурсорів (наприклад,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  або  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ), дозволяють отримати дротоподібні частинки з великим співвідношенням сторін понад 25. діаметром і довжиною 10 – 100 нм і понад 2 мкм, відповідно [17, 80]. З одного боку, контроль морфології наноструктури перовскіту можливий шляхом безпосереднього регулювання структури та морфології попередників. Наностержні  $\text{BaTiO}_3$  можна отримати без використання ПАР, однак з введенням відповідних молекул, що обмежують ріст. Перевага використання органічних прекурсорів в легкому контролі форми наночастинок шляхом варіації співвідношення йонів лугу до йонів  $\text{Ti}$ . Також використання органічних дозволяє знизити температуру та тиск процесу. Однак при цьому формується в основному кубічна структура. Якщо дане формування пов'язано з розмірним ефектом, то можна припустити, що у випадку використання алкоксиду, величина критичного розміру сегнетоелектричної наночастинок вища, в порівнянні з критичним розміром частинок, отриманих за умови використання хлоридів. Більше цього, наявність не прореагованого  $\text{TiO}_2$  та полікристалічність є типовими небажаними процесами для всіх випадків застосування шаруватого механізму. Однак вдосконалення кінетики шляхом перемішування може вирішити дану проблему і дозволяє контролювати довжину дротоподібних частинок, збільшуючи однорідність і запобігаючи утворенню полікристалів.

Актуальним є також отримання вільно стоячих однорозмірних наночастинок за допомогою використання субстрату. Для даних задач зазвичай використовують такі органічні прекурсорів, як ізо-пропоксид титану  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ .

За умови ретельного підбору умов синтезу, можна отримати стержнеподібні наночастинки зі співвідношенням сторін понад 17, шириною 50 – 110 нм, і довжиною понад 1.5 мкм [81, 82]. Однак даний метод вимагає використання великої кількості органічної речовини. На додаток, з метою видалення субстрату та органічного надлишку, необхідний етап відпалу. Способи отримання вільно стоячих наночастинок є перспективними методами, проте складнішими і містять більше кроків, що призводить до зниження контролю якості властивостей кінцевого продукту.

Порівняльна характеристика частинок, отриманих з різних джерел титану, представлена в табл. 1.1. Частинок, отримані з  $\text{TiOCl}_2$ , мають вищу ступінь тетрагональності (1.01), тоді як частинки, отримані з  $\text{TiO}_2$  та органічних прекурсорів, демонструють досить низьку тетрагональність (1.007 та 1.004, відповідно). Це може бути пояснено синергетичним впливом етиленгліколю та хлорид-іонів у першому випадку.  $\text{Cl}^-$  іони сприяють вищій швидкості кристалізації/ зародкоутворення. Натомість, етиленгліколь із нижчою діелектричною сталою (38.7), в порівнянні з водою (80.7), зменшує швидкість розчинення  $\text{Ba-Ti-OH}$ , що призводить до збільшення тривалості повного перетворення і, таким чином, до збільшення тетрагональності. Високу тетрагональність можна пояснити впливом  $\text{OH}^-$  груп на кристалічну решітку [56, 77]. Однак дана  $\text{OH}^-$  група не пов'язана з групою з етиленгліколю через відсутність цієї органічної речовини в кристалічній структурі  $\text{BaTiO}_3$ .

Таблиця 1.1 – Порівняльна характеристика одновимірних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , отриманих гідротермальним методом

Параметр	$\text{TiOCl}_2$ . $\text{BaCl}_2$	$\text{TiO}_2$ . $\text{Ba(OH)}_2$	$\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ . $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ . $\text{Ba(OH)}_2$	$\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ . $\text{Ba(OH)}_2$ (субстрат)
Діаметр. нм	5-50	50-300	10-100	50-110
Довжина. мкм	0.05-0.2	>1.3	>2	>1.5
Співвідношення сторін	3-10	>7	>25	>17
Тетрагональність	1.01	1.007	-	1.004
Посилання	[56]	[78]	[17,80]	[81,82]

Ймовірно, через різну розчинність вихідного реагенту існує різна швидкість дифузії іонів  $Ba^{2+}$  через матрицю на основі йонів  $Ti^{4+}$ , а отже, і різна швидкість кристалізації, яка впливає на тетрагональність. Але приготування наночастинок з  $TiOCl_2$  дозволяє мінімізувати утворення вторинної фази і дозволяє отримати монокристал з меншим співвідношенням сторін, в порівнянні зі складно контрольованим органічним методом.

Таким чином, характер попередника визначає поведінку кристалізації і, отже, чистоту кінцевого продукту, однорідність, кристалічність, однофазність, кристалічну структуру та морфологію частинок. Для повноти реакції та покращення морфологічного контролю краще використовувати розчинні попередники, такі як  $Ti(OH)_4$  та  $TiOCl_2$  замість  $TiO_2$ . Порівнюючи різні умови синтезу, можна припустити, що наночастинки, 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  $TiO_2$ . Крім того, частинки з високою тетрагональністю, малим діаметром і співвідношенням сторін можна отримати, використовуючи хлориди, як прекурсори, а етиленгліколь - як розчинник. Критичний розмір частинок з тетрагональною фазою для хлоридів менший, в порівнянні з органічними. Тому, попри перспективність типу кристалізації намісці, перетворення розчинення-осадження з неорганічних реагентів має багато переваг, пов'язаних з вищою тетрагональністю, меншим критичним розміром сегнетоелектричних частинок, монокристалічністю отриманих зразків, низьким співвідношенням сторін та одностадійністю процесу[83].

#### **1.4.2.2 Вплив перенасичення, концентрації та рН**

Концентрація реагенту, а також рН розчину, має сильний вплив на кінетику процесу і, таким чином, на поведінку кристалізації. Зокрема, концентрація реагенту визначає його розчинність і, отже, рушійну силу (перенасичення) та швидкість кристалізації продукту.

Формування тої чи іншої фази в умовах різної рН і концентрації можна розрахувати та спрогнозувати, використовуючи діаграми стійкості фаз Ті в умовах різного рН та концентрації [84]. За умови рН < 3 стійкі одночасно йони  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$  та  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ . У діапазоні рН 3 – 5 утворюються переважно йони  $\text{Ti}(\text{OH})_{4(\text{водн})}$  з деякою часткою йонів  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ . За умови рН > 5 стійкі переважно йони  $\text{Ti}(\text{OH})_{4(\text{водн})}$ , тоді як за умови підвищення рН вище 9 стійка фаза  $\text{TiO}_2$ , а подальше підвищення рН вище 10 показує формування також  $\text{Ti}(\text{OH})^{5+}$  з  $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$  [71], [84]. Тому для уникнення формуванню вторинної фази у вигляді не прореагованого  $\text{TiO}_2$ , необхідно додавати надлишок  $\text{Ba}^{2+}$  так, щоб співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$  було вище 1.0.

Оскільки оксид титану має амфотерні властивості, розчинність зростає в обох напрямках рН від нейтрального положення. За умови рН 3 – 5 формуються переважно гідратні форми  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , в той час, як за умови рН < 3 та рН > 10 розчинність збільшується, і стабілізуються йони у формі  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})^{5+}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$  [71].

Для повноти осадження  $\text{BaTiO}_3$  і виходу понад 99.995% концентрація  $\text{Ba}$ -йона повинна бути меншою, ніж 1 М, а рН повинен бути вище 10.0 [30, 54, 71]. Натомість, такі перовскіти, як  $\text{CaTiO}_3$  та  $\text{SrTiO}_3$ , осаджуються за умови нижчого рН. Оскільки рН сильно залежить від температури та знижується зі збільшенням температури, необхідний надлишок мінералізатора [54].

Однак, слід враховувати ефект концентрації мінералізатора. Таким чином, наночастинки  $\text{PbZrTiO}_3$ , отримані за умови меншої концентрації мінералізатора (5 М), мають менший розмір, ніж ті, що приготовлені за умови вищих концентрацій (10 М) [8]. У випадку, якщо дозрівання Освальда є домінантним механізмом анізотропного росту частинок, то вищі значення рН будуть обумовлювати вищу концентрацію йонів  $\text{OH}^-$  в розчині, а, відтак, вищий хімічний потенціал у розчині, що визначає розвиток одновимірної форми наноструктур [72].

Концентрація вихідного реагенту визначає тип лімітуючого процесу, тобто дифузю або топохімічну реакцію. Зокрема, за умови концентрації  $\text{Ba}^{2+}$  вище або

нижче 0.1 М, швидкість процесу буде визначати, відповідно, реакція Ва-іона на поверхні  $\text{TiO}_2$  з перетворенням  $\text{TiO}_2$  в  $\text{BaTiO}_3$ , або дифузія йонів Ва крізь шар продукту зі зменшенням реакційної фракції та швидкості [74]. Тому швидкість реакції залежить від концентрації, причому розміри частинок  $\text{BaTiO}_3$  обернено пропорційні концентрації  $\text{Ba(OH)}_2$ . Внаслідок явища агрегації в умовах низьких концентрацій, відбувається укрупнення частинок. Процес, керований топомічною реакцією, показує лінійну залежність та до 90% загальної реакції, тоді як модель дифузії має не лінійний характер перетворення [74]. Таким чином, з одного боку, за умови низького насичення, ріст кристалу відбувається більш правильно та контрольовано [57]. З іншого боку, для збільшення швидкості реакції, а, отже, площі поверхні та фракції виходу, концентрація  $\text{Ba}^{2+}$  повинна бути вище 1.0 [74].

Крім того, концентрація може визначати кінетику процесу формування перовскіту. Так, в процесі гідротермального синтезу перовскіту  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$ , в залежності від концентрації  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , нижче 0.0165 М або вище 0.0267 М, процес кристалізації проходив за механізмом перетворення на-місці, або розчинення-осадження, відповідно [85]. За умови середньої концентрації  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  обидва механізми працювали разом.

Таким чином, рН та концентрація реагенту визначають форму йонів, у якій реагують між собою вихідні речовини, а також, механізм кристалізації, кінетику росту кристалів та морфологію отриманих наночастинок.

### 1.4.2.3 Вплив природи розчинника та ПАР

Існує безліч робіт, які описують синтез анізотропного нанокристала  $\text{BaTiO}_3$  без використання поверхнево-активної речовини [79]. В такому випадку рушійною силою анізотропного росту може бути кристалографічна структура шаруватого титанату лужного металу. Однак, використання ПАР або розчинника з різними характеристиками розширює можливість більш точного контролю морфології кінцевого продукту.

Розчинник, а також поверхнево-активна речовина є важливими параметрами в кінетичному контролі процесів зародження і росту. Таким чином, використовуючи відповідний ПАР, можна регулювати швидкість росту, що, своєю чергою, дозволяє контролювати морфологію та властивості кінцевого продукту [86]. Підбір розчинника з певним значенням діелектричної проникності та щільності дозволяє регулювати швидкість реакції або дифузії [53], в той час, як ПАР відповідає за модифікацію поверхні частинки зі зниженням термодинамічного потенціалу поверхні, пасивуючи ріст певної адсорбованої грані та регулюючи, таким чином, особливості розвитку частинки, що зростає.

За умови збільшення константи дисоціації кислоти розчинників, конфігурацію  $\text{SrTiO}_3$  можна змінити з кубічної форми до переважно форми багатогранника [71]. При цьому діаметр частинок  $\text{SrTiO}_3$  може регулюватися в межах 20–100 нм шляхом зменшення співвідношення вода/етиленгліколь. За умови використання аміну як розчинника, діаметр частинок визначає кількість алкільних груп, пов'язаних з атомом азоту в аміні. Таким чином, збільшення алкільних груп від моноетаноламіна до триетаноламіна призводить до зменшення розміру частинок від 100 – 150 до 50 – 70 нм, відповідно [71]. Перовскітні нанодропи та наностержні можуть бути також отримані додаванням розчину галогенідів металів в полярному розчиннику (наприклад,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) до неполярного диспергувального розчинника (наприклад, толуолу) за допомогою катіонно-ущільнювального агента (наприклад, *n*-октилового амонію). Було показано, що морфологію кристалів перовскіту можна регулювати, змінюючи початкову швидкість додавання реагентів, концентрацію попередника та лігандів [14].

Додавання олеїнової кислоти призводить до утворення менших частинок, тоді як синергетичний ефект олеїнової кислоти та олеїнаміну дозволяє отримати наностержні [54]. Аналогічно, додавання жирних кислот призводить до округлення ограненої форми, в той час, як за умови використання сечовини або лимонної кислоти, відбувається формування одновимірної структури шляхом самоорганізації наночастинок з певними кристалографічними орієнтаціями [87].

З одного боку, обмеження росту за умови додавання жирної кислоти можна пояснити рівномірною адсорбцією молекули довгого ланцюга на поверхні наночастинки. З іншого боку, можна припустити, що аміногрупа вибірково адсорбується на певній грані, обмежуючи її зростання і самозбірку наночастинок з певними кристалографічними орієнтаціями. З одного боку, варіювання константи дисоціації кислоти розчинника дозволяє змінювати форму нанокристала. З іншого боку, жирні кислоти, а також поліоли ефективно використовуються в якості поверхнево-активних речовин для селективної адсорбції на певних гранях і спрямованого росту кристалів. Зокрема, було показано вирішальну роль жирних кислот у пригніченні росту та округленні граней, тоді як роль неполярних алкільних груп – в зменшенні розміру частинок через стеричний ефект. Також було показано селективну адсорбцію аміногрупи з кислотної та гідроксильної групи з поліолу на певній грані кристалу з обмеженням росту та анізотропного росту шляхом самозбірки наночастинок. Таким чином, використання певної поверхнево-активної речовини або розчинника визначає рушійну силу для анізотропного росту та швидкості росту, а, отже, дозволяє більш точно регулювати морфологію частинок.

#### 1.4.2.4 Вплив перемішування

Перемішування може не тільки покращити однорідність росту, але й забезпечити рушійну силу для анізотропного росту та контролювати, таким чином, морфологію синтезованого нанопорошку. Проведення синтезу за умови перемішування дозволяє покращити швидкість дифузії та хімічної реакції, а також процес розчинення та перекристалізації. При цьому процес перемішування та його швидкість не впливають на чистоту фаз чи кристалографічну структуру нанодротів  $\text{BaTiO}_3$ , однак сильно впливають на ріст наноструктури. Таким чином, зі збільшенням швидкості перемішування від 250 об/хв до 1000 об/хв діаметр частинок і розподіл розмірів зменшуються, а довжина збільшується від 3 – 9 мкм до більш ніж 20 мкм [80].



### 1.4.2.5 Вплив режиму термічної обробки

Швидкість кристалізації визначає зовнішню форму монокристалу і має сильну температурну залежність. Чим більше тепла виділяється під час кристалізації, тим вище буде температура на поверхні зразка, в порівнянні з температурою навколишнього середовища. Таким чином, в низькотемпературному діапазоні, з ростом температури збільшується швидкість кристалізації, що після певного моменту починає ще більш стрімко зростати. Повільна кристалізація відбувається за умови невеликої різниці між температурою на границі поділу та в розчині [57].

З одного боку, температура повинна бути досить високою для збільшення розчинності  $\text{BaCO}_3$  та сприяння осадження безводного кристала  $\text{BaTiO}_3$  з гетерогенної фази, а також мінімізації кількості внутрішніх ОН-груп [56]. З підвищенням температури від  $100\text{ }^\circ\text{C}$  до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  або витримкою від 1 год до 24 год тетрагональність збільшується, і частка  $\text{BaCO}_3$  знижується. При подальшому зростанні температури до  $250 - 300\text{ }^\circ\text{C}$  кількість внутрішніх ОН-груп зменшується. З іншого боку, підвищення температури або тривалість процесу обумовлює укрупнення кристалу [88]. Це можна пояснити збільшенням активності іонів із підвищенням температури, що прискорює дозрівання Оствальда та неоднорідність осадження [54].

Як правило, гідротермальний процес включає режим нагріву, що включає стадію нагріву до першої температури, витримку при першій температурі та стадію охолодження до кімнатної температури. Перша швидкість має суттєвий вплив на розмір утворених наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ . За умови низької швидкості нагрівання (нижче ніж  $1\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) зародкоутворення починається нижче максимальної температури процесу за даних умов, і кристали збільшуються, що призводить до вищої неоднорідності та агломерації. Натомість, за умови відносно високої швидкості нагріву (вище ніж  $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) утворюються менші наночастинки. Хоча швидкість нагріву впливає на розмір і на кількість

нанокристалів, однак вона не впливає на структуру кристала. Розвиток і ріст кристалу відбувається на етапі витримки. Зазвичай зі збільшенням часу витримки збільшується і розмір кристала. Варто відзначити, що тетрагональність зменшується з часом продовження від 1 години до 20 годин з подальшою стабілізацією значення [30]. Однак, якщо часу на витримку недостатньо, нанокристал не утворюється. На другому етапі за умов низької швидкості нагріву розчин може перенасичуватися в кілька разів, і кристали збільшуються. І навпаки, за високої швидкості розчин не встигає досягти рівноваги, що сприяє подальшому процесу зародженню одночасно з ростом кристалів. В умовах високої концентрації як зародження, так і ріст кристалу відбуваються швидко. Це може призвести до утворення небажаних нестабільних кристалів або аморфної фази. Тому для отримання дрібніших наночастинок необхідно застосовувати високі швидкості нагрівання і охолодження [8]. Таким чином, розмір та морфологію наночастинок можна контролювати за допомогою режиму нагріву.

На додаток, враховуючи вплив мінералізатора на процес формування нанокристалів та час обробки, слід використовувати відповідний мінералізатор з певною концентрацією. Наприклад, для  $\text{PbZrTiO}_3$  за умови концентрації мінералізатора 5 М достатньо 1 години для повного утворення фази, тоді як для концентрації 2 М необхідний час обробки збільшується до 3 годин. До того, якщо концентрація мінералізатора недостатня,  $\text{PbZrTiO}_3$  не утворюється, незалежно від часу. За умови низької швидкості нагрівання та низької концентрації мінералізатора розміри частинок перевищують 1 мкм. Для даної швидкості час обробки не впливає суттєво на розмір кристалу. З іншого боку, зі збільшенням концентрації мінералізатора до 10 М триваліший час обробки призводить до отримання укрупнених кристалів. Коли час обробки менше, ніж 5 годин, концентрація мінералізатора не впливає на розмір кристала. Як правило, зразки, отримані за умови використання концентрації мінералізатора 5 М мають розмір частинок в межах 200 – 600 нм.

Швидкість охолодження впливає на стабілізацію фази за кімнатної температури і частково визначає морфологію утворених наночастинок [89]. Відносно висока швидкість охолодження (понад 20 °C/хв) призводить до отримання наночастинок розміром 100 – 500 нм і чітко вираженої кубічної форми. Попри можливість утворення фізично зв'язаних наночастинок за умови даної високої швидкості охолодження, їх можна легко відокремити (наприклад, механічним перемішуванням) у порівнянні з хімічно зв'язаними частинками. Проведення охолодження за умови низької або середньої швидкості призводить до формування хімічно зв'язаних частинок і утворення більшого кристала в діапазоні 300 – 800 нм.

З одного боку, поєднання короткого часу обробки, найвищої швидкості нагрівання та охолодження, середньої концентрації мінералізатора забезпечує формування дрібніших та добре сформованих наночастинок [8]. З іншого боку, за даних нерівноважних умов грань погано кристалізована. Крім того, утворюються однорідні полікристали та полікристалічні агрегати, що складаються з безлічі різного роду орієнтованих малих монокристалів. Тому для формування монокристала з чітко вираженою формою грані та майже ідеальним хімічним складом потрібен більш повільний режим термічної обробки.

#### **1.4.2.6 Отримання монокристалічних анізотропних наночастинок**

Серед основних механізмів кристалізації, які запропоновані для гідротермального синтезу  $\text{BaTiO}_3$  (тобто «на місці» (in-situ) та розчинення-осадження [30]), більшість досліджень зосереджені на шляху трансформації in-situ. Зазвичай це являє собою двоступеневий гідротермальний процес, що включає підготовку 1D-шаблону на основі анатазу або шаруватого титанату, та подальшу топотактичну трансформацію нановолокна-попередника до кінцевого продукту  $\text{BaTiO}_3$ .

Цей механізм забезпечує хороший контроль співвідношення сторін наностержней, а також дозволяє отримати матеріал з чітко визначеними

розміром та формою. Використання заздалегідь визначеного шаблону дозволяє отримати вільно стоячі одновимірні наноструктури [81, 82]. Однак перетворення шаруватого титанатного нановолокна за допомогою йонообмінного процесу [90, 91], орієнтованого агрегування нанокристалітів [92, 93] або механізму росту на границі фаз [94] зазвичай призводить до втрати форми волокна або утворення мезокристалів у вигляді одновимірного об'єкту із не впорядкованою орієнтацією наночастинок [71, 90–92, 95]. Це пояснюється конкуренцією між механізмом кристалізації *in-situ* та розчинення-осадження, що призводить до зростання нової фази  $\text{BaTiO}_3$  на поверхні прекурсорів та розвитку полікристалічності. Крім того, не завершеність реакції перетворення призводить до формування  $\text{TiO}_2$  в якості вторинної фази, тоді як у такому багатоетапному процесі контроль за умовами обробки також ускладнюється, а іноді необхідні добавки.

Існує лише декілька досліджень, які описують утворення монокристалічної 1D  $\text{BaTiO}_3$  наноструктури. Більшість із них також включають етап підготовки шаблону [17, 80, 81]. Крім того, отриманий матеріал кристалізується у менш привабливій кубічній структурі [17, 80].

Тому, незважаючи на успішне виробництво багатьох одновимірних наноструктур на основі металу або оксидних матеріалів металу, синтез 1D монокристалів на основі перовскіту все ще залишається проблемою. Більш того, кількість робіт щодо розробки способу створення більш перспективної 1D нецентросиметричної структури є обмеженою. Зокрема, сегнетоелектричні наночастинки титанату барію ( $\text{BaTiO}_3$ ) зазвичай мають сферичну або неправильну форму [96, 97].

Розглядаючи механізм розчинення-осадження, який представляє більш просте зростання однорідних кристалів в одноетапному процесі, Inada та співавтори [56] повідомили, що наностержні  $\text{BaTiO}_3$  можна легко отримати за допомогою процесу старіння з використанням етиленгліколю (ЕГ) як поверхнево-активної речовини. Тетрагональність ( $c/a$ ) таких наноструктур досягла 1.011, тоді як структура частинок  $\text{BaTiO}_3$ , які утворюються за допомогою механізму трансформації *in-situ* без ЕГ, кристалізується до більш симетричної

кубічної структури [80, 98]. Стабілізація тетрагональної структури  $\text{BaTiO}_3$  була спершу пояснена зниженням розчинності прекурсор  $\text{Ba-Ti-OH}$  при додаванні ЕГ [56], однак потім було показано, що визначальним фактором є вплив гідроксильних груп ЕГ [99, 100]. Крім того, вищі значення діелектричної проникності в отриманому матеріалі спостерігалася для структури, проміжної між тетрагональною та кубічною [100].

Беручи до уваги ці кілька досліджень, мало уваги приділялося перенасиченню реагенту, який є рушійною силою кристалізації. Швидкість реакції, вплив стадії зародження та процеси росту кристала, які б визначали морфологію кінцевих продуктів, не обговорювалися.

Загалом, висока концентрація реагенту призводить до швидкого зародження та, як наслідок, осадження. Результатом є утворення менших і більш агрегованих частинок з більшим виходом. У свою чергу, нижча концентрація дозволяє ріст кристалів більш контрольованим способом і зазвичай супроводжується меншою кількістю дефектів.

Якщо розглядати перетворення з вільно стоячих наночастинок  $\text{TiO}_2$  в кінцевий продукт  $\text{BaTiO}_3$ , то шлях *in-situ*, що реалізується за низького перенасичення і необхідний для збереження морфології попередника, призводить до утворення мезокристалу та розвитку пористої структури [101]. Натомість, поточна робота описує дослідження механізму одностадійного процесу утворення монокристалічних наностержнів  $\text{BaTiO}_3$  через проміжну гліколятну фазу за допомогою варіації відносного перенасичення ( $S_R$ ). Для цього ми проводили простий одноетапний гідротермальний процес при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  з використанням діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ) та хлориду барію ( $\text{BaCl}_2$ ) в якості вихідних реагентів та етиленгліколю (ЕГ) в якості поверхнево-активної речовини. Ми вважаємо, що глибше розуміння представленого одноетапного гідротермального підходу може покращити наше сучасне розуміння наночастинок з різною морфологією та структурою.

## Висновки до розділу 1

Проведений аналіз літератури показав, що наноструктури  $\text{BaTiO}_3$  різної морфології мають високий потенціал для розробки іноваційних матеріалів, таких як датчики, сенсори, активатори. На основі літературних даних, основними проблемами отримання наноструктурних порошків заданої морфології є: контроль розміру та морфології частинок в широкому діапазоні, гомогенність, контроль структури та фазового складу, низька агрегативна стійкість.

Оскільки процеси зародження та росту безпосередньо визначають морфологію та структуру отриманого матеріалу, особливу увагу потребує дослідження особливостей структуроутворення наночастинок зі структурою  $\text{ABO}_3$ . Отримання нанорозмірних полярних частинок на основі сполуки типу бертолід (нестехіометричного складу) зі структурою перовскіт визначеної морфології та структури. є особливим викликом. Найбільш перспективним методом з точки зору отримання гомогенного нанопорошку з високостехіометричним складом та можливістю тонкого контролю розмірів наночастинок у промислових масштабах є Пекіні метод. Він представляє собою двостадійний процес, що включає етап осадження вморфного прекурсору та подальшу термічну обробку для видалення зайвої органіки та кристалізації кінцевого продукту. Умови осадження комплексу на першому етапі (температура, рН процесу, концентрація реагентів, природа комплексоутворювача, послідовність перемішування) визначають кристалічність, фазовий склад, морфологію та агрегативну стійкість осадженого прекурсору, що, в свою чергу, впливає на характер та кінцеву температуру розкладу прекурсору та характеристику кінцевого продукту. На другому етапі можливий контроль морфології та агрегативної стійкості порошку за рахунок регулювання режиму термообробки (швидкості, етапів та температури нагріву).

Серед чисельних методів для виробництва одновиміних структур типу перовскіт найбільш перспективними з них є, ймовірно, гідротермальний та сольвотермальний техніки. Ці методи дозволяють отримувати висококристалічні стехіометричні наноструктури, як правило, монокристалічні, за низьких

температур. Більш того, морфологію наночастинок можна ефективно контролювати шляхом налаштування параметрів синтезу (температура та тривалість процесу, вихідні реагенти, концентрація реагентів, рН середовища тощо). Зазвичай він реалізується за механізмом на-місці, що проводиться за умов низьких концентрацій та представляє двокроковий процес. Кристалізація з переважним механізмом на-місці дозволяє контролювати кінетику реакції та форму частинок, тоді як проведення синтезу за переважним механізмом розчинення-осадження дозволяє отримати монокристали та збільшити вихід продукту, що є ключовими питаннями гідротермального синтезу. Розчинний попередник (такий як  $Ti(OH)_4$  та  $TiOCl_2$ ) є кращим з точки зору повноти реакції та покращення морфологічного контролю. Використання органічного прекурсору дозволяє поліпшити ріст і однорідність кристалів, тоді як неорганічний прекурсор дозволяє зменшити діаметр частинок і співвідношення сторін, а також полегшити утворення полярної фази.

Отримання чистого  $BaTiO_3$  з виходом понад 99.9 мол.% можна досягнути за умови рН вище 10, концентрації Ва-іона менше 1 М, та співвідношенні Ва/Ті вище 1.0. За умови проведення процесу за умови концентрації Ва вище або нижче ніж 0.1 М, лімітуючою стадією буде топохімічна реакція або дифузія Ва-йонів через шар продукту, відповідно. Правильний вибір молекул ПАР (таких як жирні кислоти з аміногрупами, поліоли тощо) дозволяє забезпечити анізотропний ріст внаслідок селективної адсорбції та інгібування росту певної грані кристалу. Перемішування дозволяє не тільки вдосконалити кінетику процесу та однорідність процесу, а також забезпечує рушійну силу для анізотропного росту. Збільшення швидкості нагріву та охолодження призводить до утворення дрібніших наночастинок. Незважаючи на успішне виробництво наночастинок різної форми, мало робіт присвячено умовам синтезу та механізму формування одновимірних монокристалічних наночастинок нецентросиметричної структури на основі перовскіту, а також дослідженню фізико-хімічних та електричних властивостей його проміжних сполук. Ретельний підбір параметрів синтезу дозволяє більш точно регулювати морфологію наночастинок.

## 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА АППАРАТУРА

Об'єктом дослідження обрано наночастинки титанату барію різної форми та розмірів, які, окрім прояву спонтанної поляризації в певній кристалічній фазі сполуки, показують унікальні властивості за рахунок розмірних ефектів, а також анізотропії властивостей в різних напрямках кристалу в одновимірних частинках.

### 2.1 Методика отримання ізометричних наночастинок на основі $\text{BaTiO}_3$ методом Пекіні

З метою отримання нанопорошку на основі  $\text{BaTiO}_3$  з вузьким розподілом частинок за розмірами, стехіометричним складом сполуки, мінімальним вмістом вторинних фаз, високим контролем розмірів частинок, з високим виходом кінцевого продукту обрано метод Пекіні.

Схему отримання наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  шляхом термічного розкладу попередньо осадженого оксалатного комплексу на основі йонів  $\text{Ba}^{2+}$  та  $\text{Ti}^{4+}$  зображено на рис.2.1.

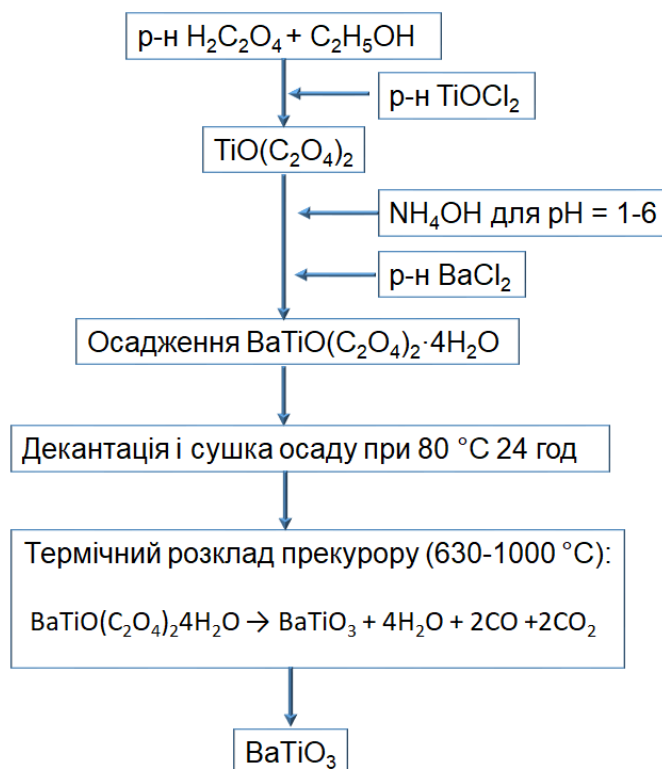


Рисунок 2.1 – Технологічна схема отримання  $\text{BaTiO}_3$  методом Пекіні



В якості вихідних матеріалів використовували тетрахлорид титану ( $\text{TiCl}_4$ ), хлорид барію ( $\text{BaCl}_2$ ), розчин аміаку ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%), щавлеву кислоту ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), дистильовану воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) та етанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Використання високореакційних хлоридів та оксихлоридів металів дозволяє осадити аморфний титаніл оксалат барію і отримати після термічної обробки дрібний висококристалічний стехіометричний кінцевий продукт  $\text{BaTiO}_3$ .

Осаджували титаніл оксалат барію за реакцією:



Процес проводили в діапазоні концентрацій  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.1 – 1.5 М і рН розчину 1 – 6 за стандартних умов при постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Спочатку готували розчин щавелевої кислоти в етанолі. До розчину щавелевої кислоти у спирті при постійному перемішуванні на магнітній мішалці «RCT basic» (ІКА) зі швидкістю 200 об/хв додавали по краплях водний розчин  $\text{TiOCl}_2$ , в результаті чого утворювався комплекс  $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Для запобігання розчинення осаду при низьких рН [23] і підтримки повного осадження комплексу  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  рН підтримували в діапазоні 4-6 шляхом додавання по краплях розчину аміаку  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Це обумовлює підвищення концентрації йонів  $[\text{OH}^-]$  в реакційному середовищі та закономірне зростання рН середовища, оскільки  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , а  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> (при 25 °С). Для осадження титанілоксалатного комплексу барію  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  по краплях додавали розчин  $\text{BaCl}_2$ . При цьому знижувався рН за рахунок виділення з комплексу в розчин йонів  $\text{H}^+$  при заміщенні йонами  $\text{Ba}^{2+}$ . Тому для підтримки рН вводився розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Кінцеву суспензію перемішували протягом 1 год за кімнатної температури з наступним витримуванням протягом 20 хвилин для пептизації. Проводили декантацію отриманої суспензії на воронці Бюхнера, промивали водою від йонів хлору та етанолом для зневоднення прекурсора з метою зменшення ступеня агломерації. Отриманий осад

висушували за температури 100 °С протягом 12 год, охолоджували в ексікаторі та подрібнювали в агатовій ступці до однорідного стану.

## 2.2 Методика отримання анізотропного ВаТіО<sub>3</sub> гідротермальним методом

Щоб отримати анізотропні наночастинок на основі стехіометричних сполук ВаТіО<sub>3</sub> монокристалічної структури з контрольованими розмірами та формою, було використано гідротермальний метод. Зокрема, наночастинки ВаТіО<sub>3</sub> були отримані в один етап (без попереднього приготування шаблону на сонові йонів Ті<sup>4+</sup>) шляхом розчинення-осадження прекурсорів Ва–Ті–ОН з наступним гідротермальним С-Н процесом по аналогії з методикою, описаної в праці Inada [56] (рис.2.2).

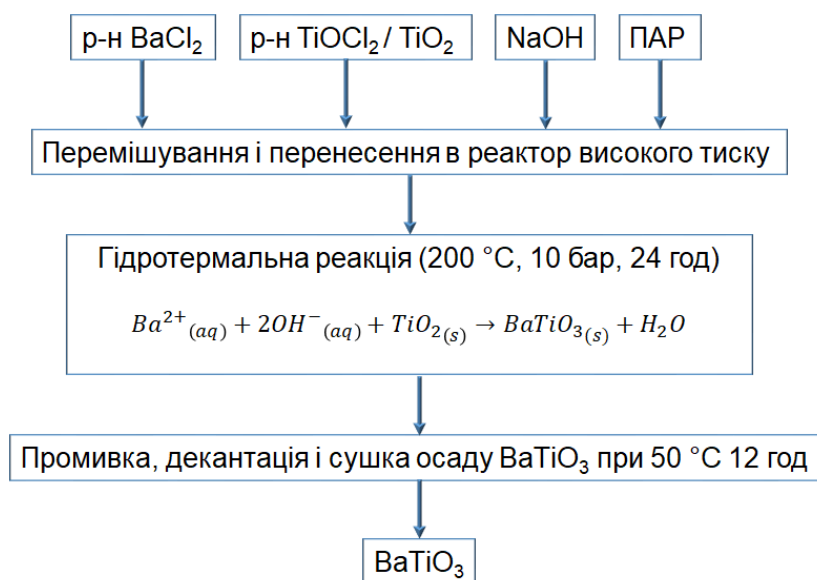


Рисунок 2.2 – Технологічна схема отримання ВаТіО<sub>3</sub> гідротермальним методом

В якості вихідних реагентів використовували TiO<sub>2</sub> (P25, 99/00-100.5 Evonik), TiOCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (< 99%, Карло Ерба), EG (99%) та NaOH (98.7%, Fisher Scientific). Вибір оксидів та оксихлоридів титану в якості джерела Ті<sup>4+</sup> обумовлений формуванням дрібних монокристалічних частинок з високим виходом продукту. Додавання етиленгліколю певної концентрації дозволяє отримати полярну структуру ВаТіО<sub>3</sub> за рахунок внесення ОН-груп в транс-положення структури кристалу.

Спочатку до 20 мл 0 – 0.3-М розчину  $\text{BaCl}_2$  при безперервному перемішуванні при 200 об / хв і кімнатній температурі додавали 0.001 моль нанопорошку  $\text{TiO}_2$ . Концентрації  $\text{BaCl}_2$  0.02 М, 0.03 М, 0.06 М, 0.09 М та 0.12 М відповідають пересиченню 6, 9, 19, 29, 39, відповідно. Далі в розчин протягом перемішування по краплях додавали 10 мл 10 М розчину  $\text{NaOH}$ . При цьому передбачається осадження  $\text{Ba-Ti-OH}$  прекурсор. Подальшою операцією було додавання ПАР у кількості 5 мл (10 об. %) та 15 мл води з наступним переміщенням в автоклав з тефлоновим осердяем (коефіцієнт заповнення реактору склав 50 %) та в піч для проведення гідротермального С-Н процесу. Гідротермальний процес проводили за температури 200 °С та тиску 10 бар протягом 24 год. Отриманий продукт промивали дистильованою водою до нейтрального середовища. З метою видалення не прореагованого  $\text{Ba}$  у вигляді  $\text{BaCO}_3$ , частинки промивали 0.2 М розчином ацетил ацетону з наступною промивкою дистильованою водою до нейтрального рН. Декантація проводилася за допомогою центрифуги Eppendorf 5810R при швидкості 8 – 10 тис. об/хв. Сушку вологого порошку проводили за умови 50 °С протягом 12 год.

### 2.3 Визначення співвідношення $\text{Ba/Ti}$

Стехіометрію оксалатного прекурсор оцінювали на основі рентгенфлуоресцентного аналізу, що проводили за допомогою рентгенівського спектрометра Rigaku Primini. Для цього попередньо готували еталони на основі  $\text{BaCO}_3$  та  $\text{TiO}_2$  з різним співвідношенням реагентів для калібрування отриманих даних. Для формування зразка для аналізу готували однорідну суспензію на основі полівінілбутералю та зразку з подальшим заповненням металічної форми та сушкою. Співвідношення  $\text{Ba/Ti}$  гідротермально отриманих зразків визначали на основі енерго-дисперсійного аналізу (ЕДС), що проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопа (ПЕСЕМ) Zeiss ULTRA plus.

## 2.4 Визначення $\zeta$ -потенціалу методом динамічного світлорозсіювання

Вимірювання розмірів частинок та  $\zeta$ -потенціалу розчину здійснювали за допомогою методу динамічного світлорозсіювання з використанням приладу Brookhaven Instruments Corporation, Zeta PALS в Інституті Йозефа Стефана (Словенія). Для визначення ізоелектричної точки  $\zeta$ -потенціал вимірювали як функцію від рН суспензії з концентрацією наночастинок 0.01 мг/мл. Для регулювання рН в діапазоні 1-12 використовували розчини NaOH (0.001 – 0.01 М). Перед вимірюванням  $\zeta$ -потенціалу проводилася ультразвукова диспергація досліджуваного нанопрошку.

## 2.5 Визначення фазового складу та структурних параметрів решітки методом рентгенівської дифракції

Фазову чистоту та кристалічну структуру отриманого нанопорошку на основі  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{ZrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (Україна) та BRUKER AXS D4 ENDEAVOR (Словенія) з випромінюванням  $\text{Cu} - \text{K}\alpha$  з нікелевим фільтром. Розмір кристалітів оцінювали на основі розмірів області когерентного розсіювання (ОКР), яку розраховували за допомогою рівняння Шеррера для відбиття [101]. Параметри тетрагональної та кубічної ґраток  $a$  та  $c$  розраховували за класичною квадратичною формулою з використанням рефлексів [200] та [002] для тетрагональної симетрії, і рефлексу [101] для кубічної з використанням стандарту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для оцінки деформацій та анізотропії застосовували криві Вільямсона-Холла на основі даних щодо розширення малокутових дифракційних ліній з використанням рефлексів [001], [002], [100] та [200].

## 2.6 Диференціально-термічний аналіз

Диференціальний термічний аналіз прекурсорів оксалатів, отриманих методом Пекіні, проводили при швидкості нагріву  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  на повітрі за допомогою дериватографа Q-1000. Теоретичну загальну втрату ваги для різної

структури комплексу при різній кількості води можна розрахувати наступним чином:

$$W_t = \sum W_i = \sum M_i \cdot N_i \cdot n_i,$$

де  $W_t$  – загальна вага,  $W$  – втрата ваги компонента  $i$ , що виділяється під час термообробки ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ).  $M$ ,  $N$  і  $n$  - молярна маса, кількість молекул у структурі комплексу, та кількість речовини  $i$ , відповідно.

Ідентифікацію проміжних продуктів гідротермального синтезу під час термічного розкладу проводили за допомогою термогравіметрії (ТГ), диференціального термічного аналізу (ДТА) та мас-спектрометрії (МС). Вимірювання проводили на приладі одночасного термічного аналізу (СТА) Jupiter 449 у поєднанні з 403С Aeoloss мас-спектрометром (Netzsch, Selb, Німеччина) зі швидкістю нагріву  $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$  у діапазоні температур  $20 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфері  $Ar/O_2$  (80/20) з використанням тримача зразка TG/DТА та тиглів  $Al_2O_3$ .

## 2.7 Скануюча електронна мікроскопія

Морфологію, розміри наночастинок  $BaTiO_3$  та їх розподіл оцінювали на основі зображень скануючого електронного мікроскопа (ПЕСЕМ) (Zeiss ULTRA plus), знятих за напруги 3 кВ, шляхом ручного аналізу 500 наночастинок за допомогою програм ImageJ та Origin та використанням функції Гауса. Зразки попередньо диспергувалися в ізопропанолі. Для елементарного аналізу була використана енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДС) (прилади Inca 400. Оксфорд). Для аналізу дифракції ліній Кікутчі частинки наносили на мідну сітку для ТЕМ з шаром аморфного вуглецю. Площина сітки була нахилена на  $-20^\circ$  до електронного променя, щоб отримати патерн Кікутчі на стандартному детекторі EBSD у режимі пропускання за допомогою скануючого електронного мікроскопа Nova NanoSEM 650.

## 2.8 Трансмійсна електронна мiкроскопiя

Атомну структуру стрижнеподiбного зразка дослiджували за допомогою трансмiйсної електронної мiкроскопiї (TEM) (JEOL JEM-2100/ JEOL JEM-2010F). Зразки попередньо диспергувалися в ацетонi для максимального вiдокремлення частинок один вiд одного.

## 2.9 Iнфрачервона спектроскопiя

Для вивчення структури зразка реєструвалися спектри iнфрачервоного випромiнювання Фур'є (ІЧС) в дiапазонi довжин хвиль 4000 – 450  $\text{cm}^{-1}$  та 4000 – 700  $\text{cm}^{-1}$  за допомогою спектрометра Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR з використанням комiрки з ослабленим повним вiдображенням (ATR).

## 2.10 Електричнi вимiрювання пластинчастих наночастинок $\text{BaTiO}_3$ та його прекурсорiв

Дослiдження вольт-амперної характеристики отриманих зразкiв проводилися на основi вимiрювань струму в дiапазонi напруг 1 – 30 В за допомогою приладу Keithley-4200 та манiпуляторiв Imina (рис. 2.3). Пластинчастi наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  наносилися на р-доповану силіконову пiдложку методом краплi. Одна вольфрамова голка манiпулятора пiдводилася до силіконової пiдложки i вiдiграла роль нижнього електроду. Як верхнiй електрод, використовувалася iнша вольфрамова голка, яка контактувала безпосередньо з поверхнею наночастинок i через яку подавалася напруга. Дослiдження електричних властивостей наночастинок проводилися в серединi приладу SEM для можливостi проведення дослiджень електричних властивостей окремих наночастинок.

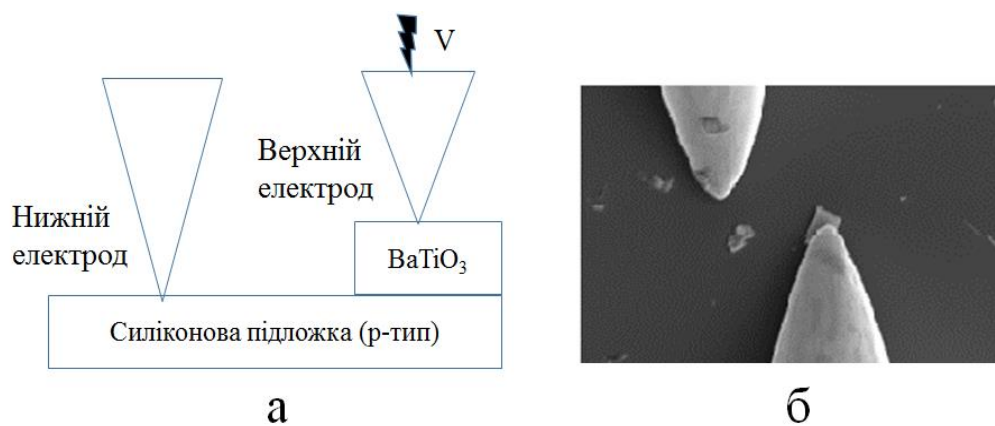


Рисунок 2.3 – Ілюстративна схема (а) та СЕМ зображення (б) електричної системи

### 3 ОТРИМАННЯ СФЕРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТИТАНАТУ БАРІЮ МЕТОДОМ ПЕКІНІ

При роботі з нанорозмірними об'єктами логічно очікувати типові для даного діапазону розмірні ефекти та структурні зміни. Крім того, беручи до уваги приналежність  $\text{BaTiO}_3$  до бертоліду, тобто сполук нестехіометричного складу, важливо оцінити вплив стехіометрії на кристалографічні, фазові, а також морфологічні особливості матеріалу. Також, склад осадженого органічного комплексу визначає характер його розкладу та властивості кінцевого продукту. В даному розділі описано вплив умов осадження титаніл оксалатного комплексу на склад осадженого прекурсору, особливості його термічного розкладу, а також структурно-морфологічну характеристику кінцевого продукту на основі  $\text{BaTiO}_3$ .

Як зазначалося в першому розділі, стехіометрія осадженого титаніл оксалату барію має вирішальний вплив на фазовий склад продукту, отриманого після розкладу прекурсору. В свою чергу, аморфність визначає ефективність твердофазної дифузії під час термолізу прекурсору, що дозволяє регулювати розмір частинок отриманого нанопорошку. Тому в якості вихідних реагентів використовували хлориди металів з метою отримання аморфного прекурсору та високодисперсного продукту [63]. Для запобігання росту частинок за механізмом дозрівання Оствальда, осадження проводили в стандартних умовах. З метою дослідження впливу умов синтезу на стехіометрію осадженого прекурсору, а також морфологію та агрегативну стійкість готового продукту, осадження титаніл оксалат барію проводився в діапазоні концентрацій розчинів вихідних реагентів 0.1 – 1.5 М та рН розчину 1 – 6 (червоні зірочки на діаграмі стану. рис.3.1).



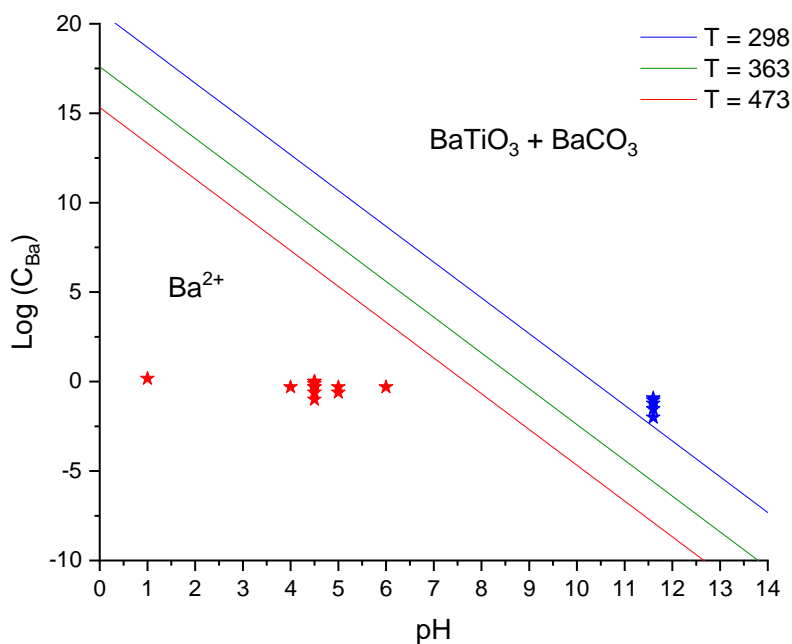


Рисунок 3.1 – Діаграма стабільності для системи Ва-Ті

### 3.1 Вплив умов осадження (концентрація реагентів та рН середовища) прекурсору титаніл оксалату барію на його фізико-хімічні властивості продукту його термічного розкладу

Відповідно до результатів хімічного та рентгенфлуоресцентного аналізу, стехіометричну сполуку ( $\text{Ba}/\text{Ti} = 1.0$ ) було отримано за умов найвищої концентрації (1.5 М) та найнижчого рН (1) (рис. 3.2, табл. 3.1). Співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$  зростає при збільшенні рН (за умови  $C = 0.5$  М), а концентрація зменшується. Тому оптимальні рН і  $C$  для отримання стехіометричного  $\text{BaTiO}_3$  становлять 4.3 і 1.2 М, відповідно (рис. 3.2)[102]. Дані зразки показують відносно стійкі значення відношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$  з часом, що свідчить про відносну стійкість утвореного комплексу і є наслідком високої стехіометрії.

За умови  $\text{pH} = 4.5$ . підвищення концентрації розчинів вихідних реагентів з 0.25 М до 1.5 М закономірно призводить до зміщення хімічної рівноваги у бік утворення продукту реакції, тобто зростання стійкості комплексу титаніл оксалату барію для даної реакції. Це, своєю чергою, обумовлює формування більш стехіометричної сполуки з відношенням  $\text{Ba}/\text{Ti}$  близьким до 1.

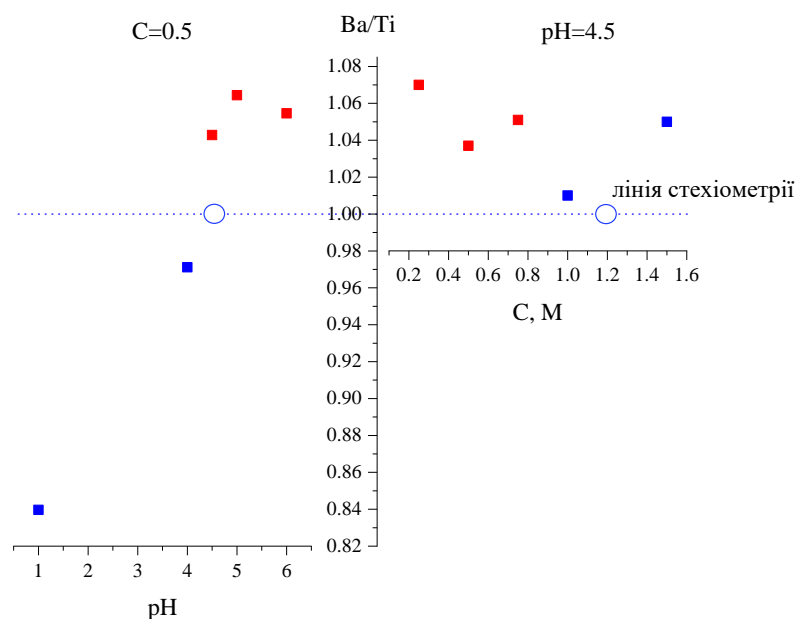


Рисунок 3.2 – Залежність співвідношення Ва/Ті від рН розчину та концентрації реагенту. Синій і червоний кольори зображують вміст ВаТіО<sub>3</sub> вище або нижче 90% відповідно

Таблиця 3.1 – 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 прекурсору, 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.

Більше того, розрахунок діаграми стійкості у водному середовищі системи Ва-Ті-С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>О, відповідно до праці [17], вказує на термодинамічну не стійкість

комплексу ВТО, особливо за низької концентрації йонів металу ( $< 0.01 \text{ M}$ ), що, на думку авторів, відбувається за рахунок виділення  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiOH}$  внаслідок комплексоутворення з хлор-йоном або осадження у вигляді метастабільної фази.

На основі теорії хімічної рівноваги водних систем, з підвищенням рН знижується концентрація йонів  $[\text{H}]^+$  і рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції, тобто. в даному випадку в бік утворення комплексу на основі Ва і Ті. Формування комплексу  $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  відбувається вже за умови  $\text{pH} > 1$ . Однак в даній роботі виявлено, що за умови  $C = 0.5 \text{ M}$ , зі збільшенням рН з 4 до 5 відношення Ва/Ті збільшується з 0.96 до 1.06 (рис. 3.2, табл.3.1), що при подальшій термічній обробці призводить до формування  $\text{BaCO}_3$  в якості вторинної фази. Таке відхилення від стехіометрії можна пояснити зниженням стабілізації іонів  $\text{Ti}^{4+}$  іонами хлору, і, водночас, полегшенням гідролізу іонів Ва та Ті при низькій концентрації та високому рН, що призводить до зміщення рівноваги конкурентних процесів утворення оксалатів і гідроксидів йонів Ті і Ва в бік утворення останнього. Це призводить до утворення вторинних сполук та прекурсору зі складом, відмінним від  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Зменшення співвідношення Ва/Ті з 1.059 до 1.049 при наступному збільшенні рН з 5 до 6, можна пояснити зниженням стабілізації  $\text{Ti}^{4+}$  йонів йонами хлору та зниженням розчинності  $\text{TiO}_2$  за умов наближення рН до 7.0, а також активністю Ва-йонів за умов низького рН та вилуговуванням Ва-йонів в розчин за умов високого значення рН.

Рентгеноструктурний аналіз термічно розкладених прекурсорів при швидкості нагріву  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  показав, що утворення чистої фази  $\text{BaTiO}_3$  може бути досягнуто в діапазоні співвідношення Ті/Ва 0.96 – 1.01 (рис. 3.3), за умов високої концентрації та низького рН. Відхилення від цього діапазону призводить до утворення фази  $\text{BaCO}_3$  або аморфного  $\text{TiO}_2$ .

Варто зауважити, що титанат барію, що містить d-елемент, відноситься до бертолідів, тобто сполук не молекулярного не стехіометричного складу з наявністю області гомогенності (області змінного складу). Тому навіть за умов досягнення за певних умов практично стехіометричного складу сполуки, склад при цьому буде змінний внаслідок енергетичної закономірності, а саме прояву

ентропійного фактору [103]. Отже, отримання стехіометричного  $\text{BaTiO}_3$  має тимчасовий і змінний характер, що пояснює відхилення складу від стехіометрії з часом.

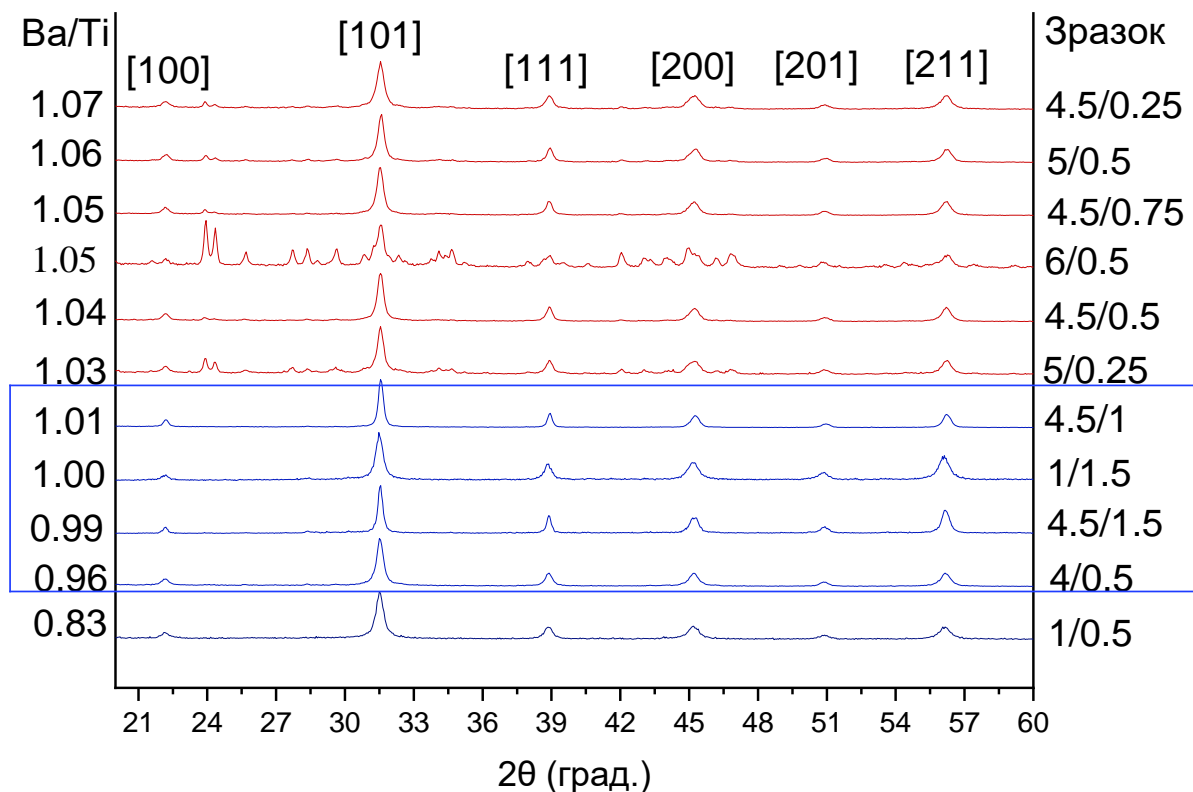


Рисунок 3.3 – Рентгенівська дифрактограма нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$ . Індеси Міллера відповідають кубічній фазі  $\text{BaTiO}_3$

### 3.2 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи продуктів термічного розкладу

Більш детальний розгляд найбільш стехіометричного зразку 1/1.5 (рис.3.4) показав асиметричність характеристичного піку при  $2\theta$  44.5 – 45.5°, що вказує на присутність, окрім кубічної фази, тетрагональної фази, суміш яких теоретично може представляти енергетично вигідну структуру ядро-оболонка [104].

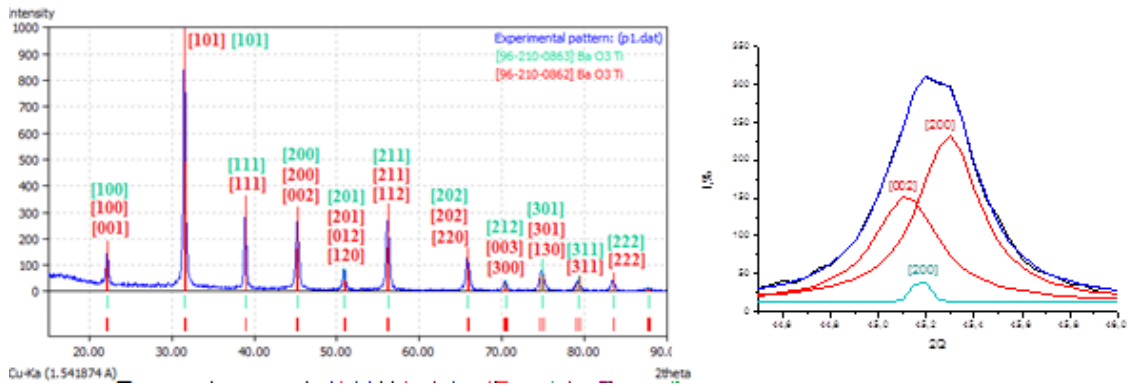


Рисунок 3.4 – Рентгенівська дифракційна картина зразка 1/1.5. Червоним кольором зображено тетрагональну фазу, зеленим – кубічну.

На основі рентгеноструктурних даних ми оцінили параметри решітки ( $a$  та  $b$ ), а також розмір області когерентного розсіювання (ОКР) (рис. 3.5). Відхилення співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$  від 1.0 супроводжується зменшенням або збільшенням параметрів решітки.

В області двофазної системи спостерігається тенденція до збільшення розмірів кристалітів та зменшенням тетрагональності зі збільшенням співвідношення  $\text{Ba} / \text{Ti}$  вище 1.0 (рис. 3.5). З одного боку, зміна параметрів решітки з відхиленням співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$  від 1.0 може бути передбачена і описана законом Вегарда, який пов'язує властивості кристалічної решітки з концентрацією окремих її елементів. Зі збільшенням  $\text{Ba}/\text{Ti}$  кристалічна решітка починає імітувати кубічну симетрію примітивної решітки  $\text{Ba}$ , що пояснює зменшення тетрагональності.

З іншого боку, зміна  $c/a$  може бути обумовлена деформаційними перетвореннями внаслідок розтягування або стиснення решітки в певних напрямках, або типового для титанату барію перетворення типу зміщення. В результаті таких перетворень структура в основному залишається незмінною, і навіть незначного зміщення деяких атомів, зокрема атомів  $\text{Ti}$ , достатньо для зміни симетрії від тетрагональної до кубічної з іммобілізацією атомів  $\text{Ti}$  в центрі октаедру. Таким чином, характер зміни кожного параметра можна пояснити неоднаковими деформаціями вздовж різних осей елементарної комірки. Більше того, беручи до уваги меншу різницю в параметрах решітки кристалітів у

двофазній області порівняно з радіусом атомів решітки, причиною кристалографічних змін можуть бути також точкові (нульвимірні) дефекти, зокрема, дефекти Шотткі внаслідок щільно упакованої структури перовскіту.

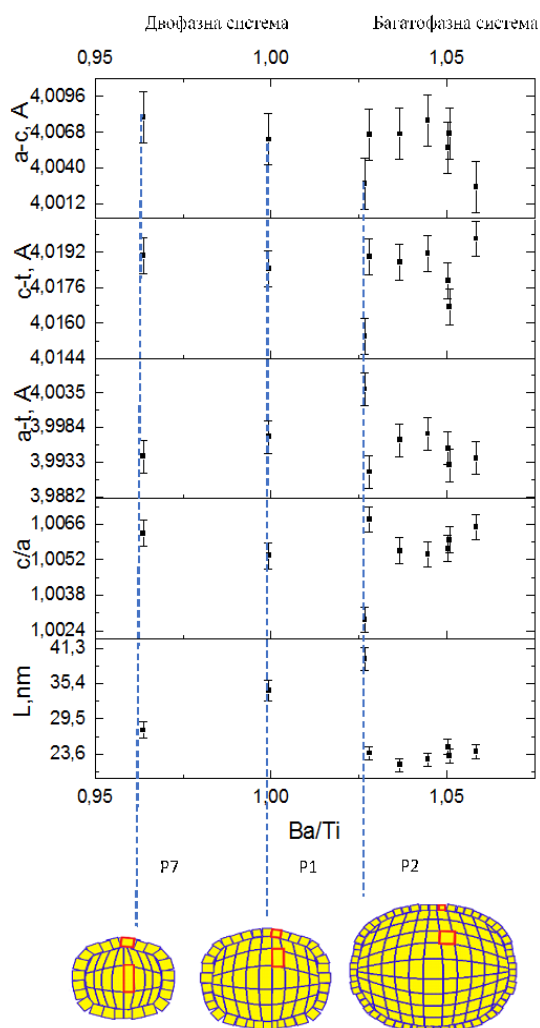


Рисунок 3.5 – Залежність структури та розмірів кристалітів від співвідношення Ba/Ti. P1, P2 та P7 позначають прекурсори кінцевого продукту зразків 1/1.5, 4.5/1, 4/0.5 відповідно

Однак література щодо залежності параметрів решітки від розміру кристалітів є досить суперечливою та неоднозначною. Більшість теоретичних та експериментальних даних свідчать про стиснення ґратки та зменшення тетрагональності зі зменшенням розміру кристаліту з подальшим зникненням доменних стінок при розмірах менше 10 нм [104] та деформації кубічної решітки зі збільшенням розміру кристаліту до 100 нм [105]. Це можна пояснити

збільшенням частини поверхневих атомів та збільшенням впливу поверхневого натягу (або тиску Лапласа) на кристалічну структуру та параметри ґратки. Існує також припущення щодо сталості товщини градієнтного шару напруги та кубічного шару з поступовим перетворенням тетрагональної структури внутрішнього ядра в кубічний за допомогою стиснення решітки та обмеженням коливань йона Ті в центрі октаедра [104].

Однак в нашому випадку зі збільшенням розміру кристалітів з 27.5 до 39.5 нм тетрагональність зменшується з 1.006 до 1.002 з одночасним стисненням параметрів кубічної решітки [106].. Ми можемо припустити, що стиснення кубічної решітки та зменшення  $c/a$  зі збільшенням розміру обумовлені не внутрішнім розмірним ефектом (вираженим у збільшенні частки поверхневих атомів або тиску Лапласа), а переважно дією надлишкової концентрації іонів  $Ba^{2+}$  внаслідок збільшення співвідношення  $Ba/Ti$ , збільшення щільності решітки, характерного зміщення атомів або точкових дефектів.

Менші розміри кристалітів та нижчу температуру розкладу сполуки на основі  $BaTiO_3$  та вторинної фази  $TiO_2$  (тобто  $Ba/Ti < 1$ ), в порівнянні з системою на основі карбонатів та гідроксидів (тобто при  $Ba/Ti > 1$ ), можна також пояснити нижчою теплоємністю та ентальпією утворення  $TiO_2$ , в порівнянні з  $BaCO_3$ . Формування  $BaCO_3$  або  $TiO_2$  за умови концентрації розчину нижче 1 М забезпечується умовами рН вище 4.5 та нижче 4.0, відповідно.

Таким чином, співвідношення  $Ba/Ti$  має значний вплив на кристалографічні властивості наночастинок. В діапазоні співвідношень  $Ba/Ti$  0.96-1.026 титанат барію має стехіометричний склад з куб-тетрагональною структурою типу ядро-оболонка без наявності вторинних фаз. Показано формування багатофазної системи та різку зміну кристалографічних та морфологічних характеристик зі збільшенням співвідношення  $Ba/Ti$  вище 1.026. Виявлено, що в двофазній області зі збільшенням співвідношення  $Ba/Ti$  від 0.96 до 1.026 розмір кристалітів збільшується з 28 до 40 нм, а тетрагональна решітка деформується зі зниженням тетрагональності з 1.006 до 1.002. Передбачається, що стиснення кубічної решітки та зменшення  $c/a$  зі збільшенням розміру обумовлено не внутрішнім

розмірним ефектом, а переважним ефектом надлишкової концентрації йонів Ва внаслідок збільшення співвідношення Ва/Ті, збільшенням щільності ґратки, характерним зміщенням атомів або точковими дефектами.

### 3.3 Термічний розклад прекурсорів, осаджених за різних умов

Ступінчастість кривої втрати маси зразків 1/1.5, 1/0.5 і 4/0.5 (рис. 3.6) з 4 чіткими ділянками, що відповідають типовим стадіям розпаду титанілоксалату барію [24-25], а також максимальна втрата маси та мінімальна для обраних зразків температура розкладу зразків 4/0.5 та 1/1.5, свідчить про формування переважно сумішей оксалатів за умови рН осадження комплексу нижче 4.

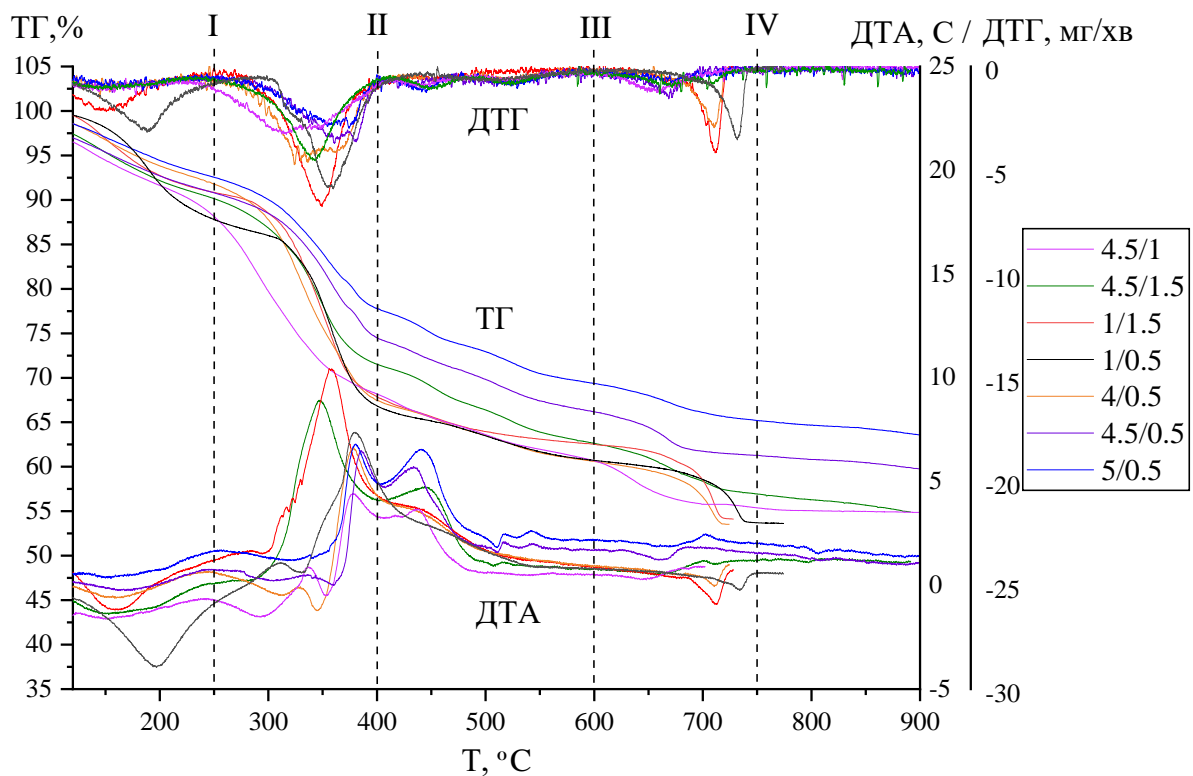


Рисунок 3.6 – Криві ТГ/ДТА/ДТГ зразків (штрихові лінії позначають етапи розкладу)

Натомість, вище рН=4 формується багатофазова система на основі оксалатів Ті та Ва, разом з титаніл оксалатом барію та їх гідроксо-комплексами, що обумовлюють більш складний характер розкладу, розмитий перехід між



етапами розкладу, більш виражені екзотермічні процеси на третьому етапі розкладу органіки, та вищу температуру розкладу даного багатофазного комплексу. Це суперечить результатам Jeon [65], де припускається формування карбонатів при підвищенні рН з 1 до 3 та його роль в забезпеченні монофазу у вихідному продукту.

Криві ТГ у всьому діапазоні температур, а також криві ДТА при температурах вище 400 °С для зразків 1/1.5, 1/0.5, та 4/0.5 подібні, що свідчить про осадження комплексу з близькою структурою та подібним механізмом розкладу. Інші зразки розкладаються при вищих температурах (вище 770 °С), причому процес розкладу включає більше 4 стадій, що свідчить про складність процесів розкладу системи через наявність гідро- та карбогруп.

При температурі 100 – 200 °С відбувається процес дегідратації прекурсора (ендотермічний пік при 150 °С, рис. 3.6), що супроводжується втратою 8 – 12 % маси (рис. 3.6, табл. 3.2). На наступній стадії (діапазон температур 200 – 400 °С) в залежності від складу осаду відбувається руйнування органічного комплексу з виділенням  $H_2O$  (ендотермічний пік при 300 – 380 °С),  $CO$  і  $CO_2$  (екзотермічні піки при 330 і 350 °С). Втрата маси цього процесу коливається в межах 13 – 21 %. Втрата ваги на 5 % добре узгоджується з величиною  $CO_2$ , що виділяється під час поступового розкладу  $BaTiO(C_2O_4)_2$  через утворення проміжного оксикарбонату [35, 37, 107]. На наступному етапі відбуваються екзотермічні реакції кристалізації  $Ba_2Ti_2O_5CO_3$ , а також десорбції  $CO_2$  з поверхні з подальшою втратою 8 – 11 % ваги. Кінцевою стадією є утворення  $BaTiO_3$ , починаючи з температури 600 °С за рахунок ендотермічних реакцій карбонату барію з діоксидом титану, а також розкладу  $Ba_2Ti_2O_5CO_3$ , де втрата маси становить 5-6 %. Вище 720 – 740 °С відсутні ефекти та втрата ваги для зразків 1/1.5, 1/0.5 і 4/0.5, що вказує на повноту кристалізації  $BaTiO_3$  для даних зразків. В той же час іншим зразкам для завершення кристалізації  $BaTiO_3$  потрібна температура вище 770 °С. Загальна втрата маси кожного зразка в інтервалі температур 100 – 1000 °С становить 36 – 46 %.

Зразки, осаджені за умов найвищої концентрації реагентів, тобто 1.5 М (1/1.5 і 4.5/1.5), показують сильний одиничний екзотермічний пік при 350 °С, що відноситься до вивільнення CO і CO<sub>2</sub> (CO > CO<sub>2</sub>), а також окислення CO до CO<sub>2</sub>. Разом із високим значенням втрати маси це може свідчити про пріоритетність розпаду титанілоксалату барію через утворення проміжних оксикарбонатів (а не окислення попередника до BaCO<sub>3</sub> і TiO<sub>2</sub>) [35]. Більш високий екзотермічний пік гідроксокомплексу (4.5/1.5, 4.5/1, 4.5/0.5, 5/0.5) при 450 °С порівняно з низьким порогом оксалатного комплексу (1/1.5, 1/0.5 і 4/0.5) означає подовження процесу виділення газу.

Таблиця 3.2 – Втрата маси під час термогравіметричного аналізу

Діапазон температур, °С	5/0.5	4.5/0.5	4.5/1	4.5/1.5	4/0.5	1/1.5	1/0.5
100-200	9	12	12	12	11	11	13
200-400	13	14	18	16	21	21	20
400-600	9	9	10	11	10	8	7
600-1000	2	3	4	4	4	6	6
>1000	2	2	1	2	-	-	-
Загальна втрата маси, %	36	40	45	45	46	46	46
Кількість води	1.9	2.5	2.8	2.8	2.5	2.5	3.2
Кінцева T розкладу, °С	>1000	967	770	890	720	720	740

Коли концентрація нижче 1 М (зразок 4.5/0.5, 4.5/1), одиничний пік при 350 °С розділяється на 2 екзотермічні піки при 330 °С і 380 °С, з одночасною появою ендотермічного піку при 300 – 380 °С, що вказує на утворення гідроксооксалатного комплексу з хімічною формулою BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ti(OH)<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2-x/2</sub> або BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>TiO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub>. Аналіз ДТГ демонструє виділення більшої кількості оксалату в зразку, отриманому при рН 4, тоді як більше гідроксиду в суміші комплексів виходить при рН = 4.5 – 5. Коли рН досягає значення 5 (C = 0.5 М), видно лише ендотермічний пік при 300 – 350 °С, що означає утворення гідроксидного комплексу BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>TiO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub>. Таким чином, зразки містять різну

кількість гідроксидних груп у структурі, що, у свою чергу, визначає механізм кристалізації, загальну втрату маси та кількість адсорбованої на поверхні води (табл. 3.3)[108].

Таблиця 3.3 – Механізм розкладу для різної структури

Сполука	Можливий механізм розкладу	Теоретична загальна втрата маси за різної кількості води, %			
		1	2	3	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

Таким чином, ТГ, ДТГ, ДТ аналізи свідчать про різну структуру осажденного комплексу (табл. 3.4) і різні схеми розпаду для зразків, отриманих за різних умов синтезу.

Таблиця 3.4 – Структура зразків

Зразок	Сполука	Формула сполуки	Розмір кристаліту, нм	Розмір частинок, 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	28 / 45
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	35
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	45
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	55 / 75

Структуру сполук визначали на основі даних ТГА та ДТ, зокрема, узгоджувалися фактичні втрати маси на кожному етапі розкладу прекурсору та теоретичні величини втрат, розрахованих для можливих механізмів реакцій розкладу (табл. 3.3).

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

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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ , відповідно, г/моль;  $x, y, z$  – кількість молекул речовини, що виділяється.

Коли вміст  $\text{OH}^-$  у структурі збільшується, кристалізація  $\text{BaTiO}_3$  починається за нижчої температури, але більш розширена в часі порівняно з чистим оксалатним комплексом, що призводить до багатоступінчастого процесу кристалізації, викликаного різною температурою розкладу та енергією активації зародження різних фаз. Це, у свою чергу, призводить до нижчої температури кристалізації  $\text{BaTiO}_3$  з багатофазної системи та утворення кристалітів меншого розміру внаслідок конкуренції між зародженням різних фаз та інгібуванням росту кристалів.

Тобто, за умов рН нижче 4, формується суміш оксалатів, що обумовлює ступінчастий характер кривої термічного розкладу, максимальну наближеність втрати маси до теоретично розрахованої, що складає 46%. та мінімальну кінцеву температуру, в порівнянні з іншими зразками, що становить  $720^\circ\text{C}$ . За умов рН вище 4 формується багатофазова система на основі оксалатів Ti та Ba, разом з титанілом оксалатом барію та їх гідроксо-комплексамі, що обумовлюють більш складний характер розкладу, розмитий перехід між етапами розкладу, більш виражені екзотермічні процеси на третьому етапі розкладу органіки та вищу температуру розкладу такого багатофазного комплексу. Розклад органіки відбувається в 3 етапи в температурних діапазонах  $325 - 350^\circ\text{C}$ ,  $350 - 400^\circ\text{C}$ , та  $425 - 500^\circ\text{C}$ . За умов збільшення концентрації з 1 до 1.5 М, Ва/Ti знижується з 1.03 до 0.94 (що обумовлює формування чистої фази в процесі термолізу прекурсор), однак втрата маси знижується з 45% до 42%, а кінцева температура зростає з  $770^\circ\text{C}$  до  $890^\circ\text{C}$ .

### **3.4 Дослідження впливу параметрів синтезу зразків на розміри утворених кристалітів та частинок на їх основі**

Розмір кристалітів  $\text{BaTiO}_3$  демонструє пряму залежність від Ва/Ti і температури розкладу (рис. 3.7).

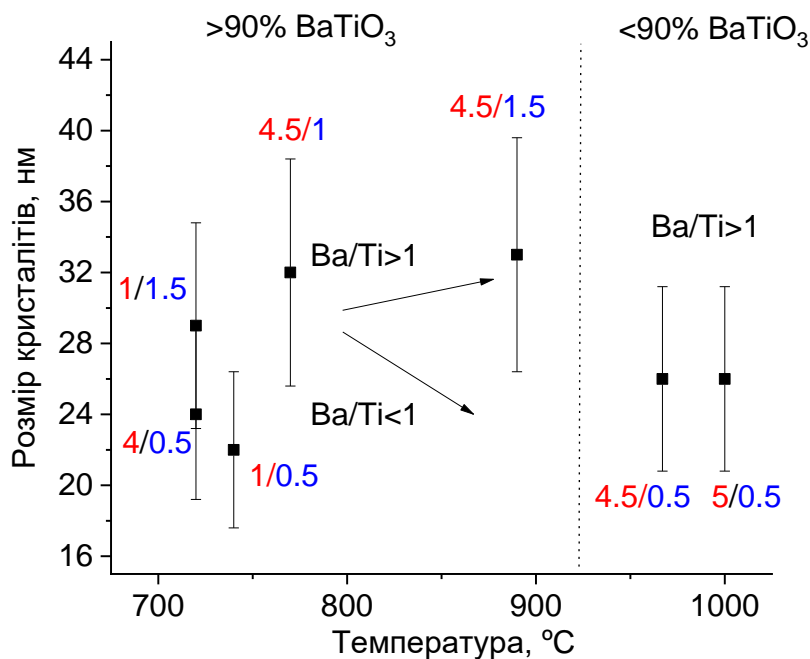


Рисунок 3.7 – Температурна залежність розмірів кристалітів, утворених за різних умов

Коли концентрація знижується нижче 1 М при рН 4.5, структура комплексу відхиляється від стехіометрії ( $Ba/Ti$  вище 1), що призводить до утворення  $BaCO_3$  в якості вторинної фази. У цьому випадку розмір кристаліту визначається переважно конкуренцією між зародженням і ростом у багатофазній системі, а не температурою розкладу. Зокрема, утворений  $BaCO_3$  пригнічує ріст  $BaTiO_3$ , а середній розмір кристалітів  $BaTiO_3$  становить 26 нм.

Аналогічно до впливу на розміри кристалітів, зменшення рН або концентрації реагентів у процесі осадження призводить до зменшення розміру частинок  $BaTiO_3$  (рис. 3.8)[109]. Так, при рН 4.5, 4, та 1 при  $C = 0.5$  М, розміри частинок становлять 45 нм, 35 нм, та 28 нм, відповідно. При зниженні концентрації реагентів від 1.5 М до 1 М і до 0.5 М при рН = 4.5, розмір частинок зменшується від 75 нм до 55 нм і до 45 нм, відповідно.

Розміри наночастинок, які визначаються конкуренцією між процесами зародження та росту, можна контролювати умовами осадження прекурсору або режимом його термічної обробки. Так, найдрібніші частинки (25 – 28 нм) з критичним розміром кристалітів (22 нм) та найвужчим розподілом за розмірами

(рис. 3.9) отримані в системах з вторинною фазою  $\text{TiO}_2$  за умов найнижчого рН (1) та концентрації 0.5 М (рис. 3.8 б), а також в монофазній системі на основі стехіометричного  $\text{BaTiO}_3$  шляхом застосування неізотермічного режиму розкладу проміжної сполуки [35] (табл. 3.1, рис. 3.8 є).

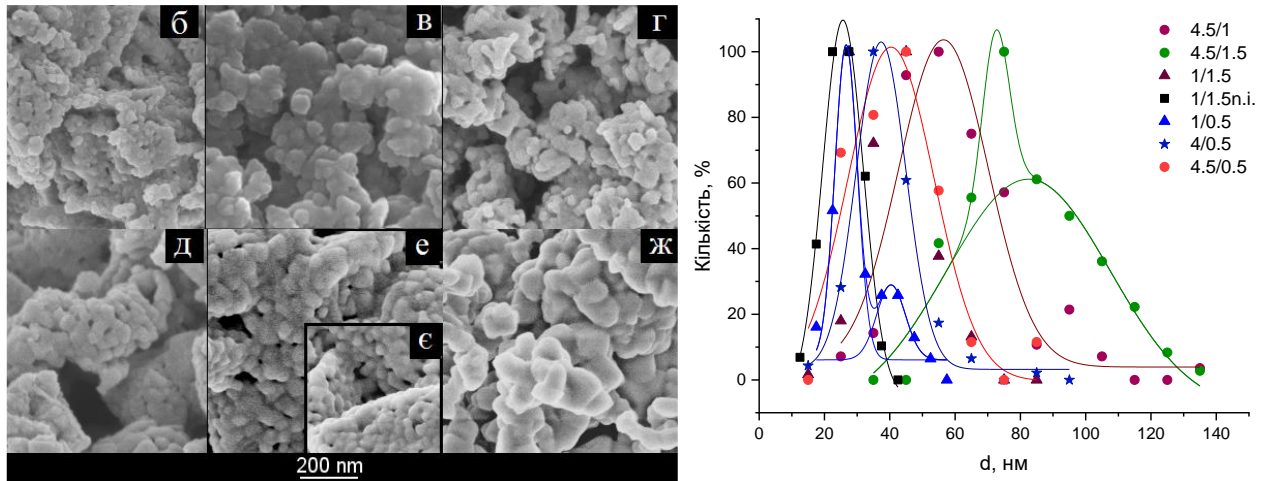


Рисунок 3.8 – СЕМ-зображення (а), а також розподіл наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  за розмірами зразків 4/0.5 (б), 1/0.5 (в), 4.5/0.5 (г), 4.5/1 (д), 1/1.5 (е-е), 4.5/1.5 (ж)

Вміст основної фази  $\text{BaTiO}_3$  та розмір кристалітів  $\text{BaTiO}_3$  демонструє пряму залежність від  $\text{Ba}/\text{Ti}$  (рис. 3.9).

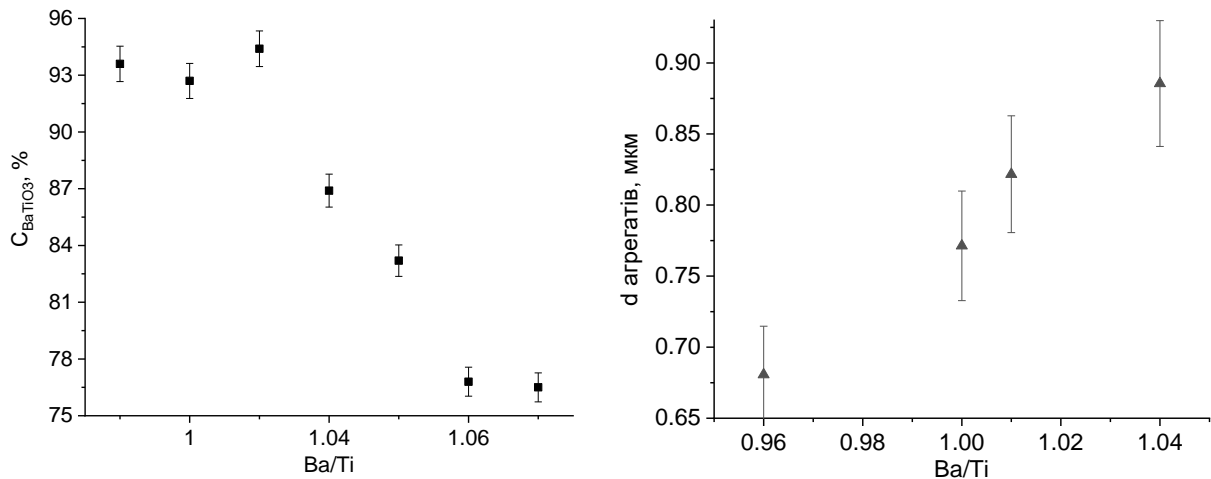


Рисунок 3.9 – Залежність вмісту  $\text{BaTiO}_3$  та розмірів агрегатів від співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$

Показано залежність розмірів кристалітів та частинок від умов осадження прекурсору (рис. 3.10). Найменший кристаліт і розмір частинок  $\text{BaTiO}_3$  отримано з оксалатного комплексу (рис. 3.11) за рахунок полегшення кристалізації

продукту з високою концентрацією іонів  $\text{Cl}^-$ , додаткових центрів зародження з аморфної фази  $\text{TiO}_2$  при найнижчому рН (1), а також через незначні зіткнення частинок при найнижчому  $C$  (0.5 М).

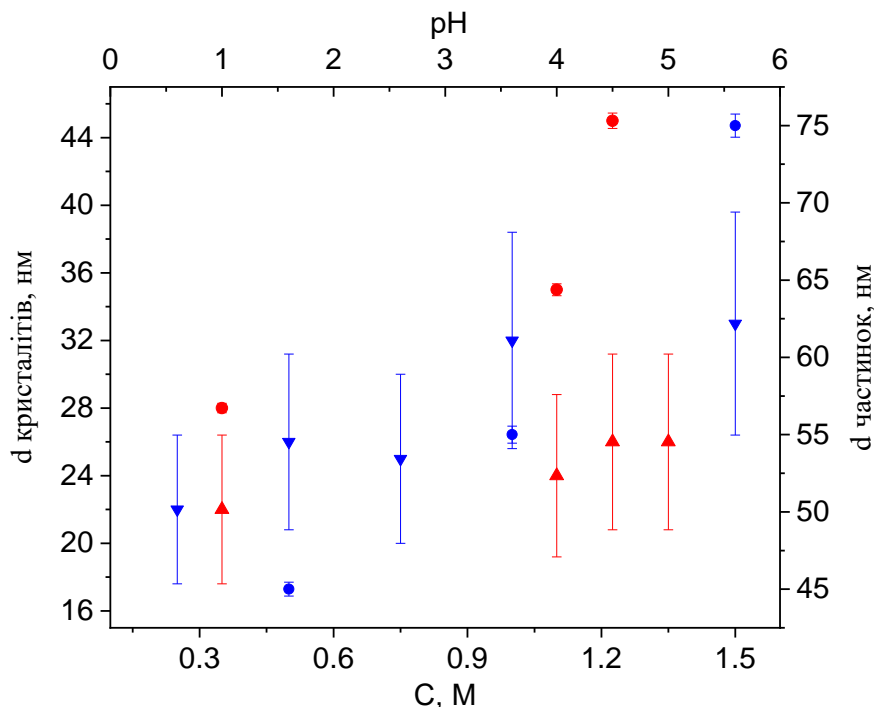


Рисунок 3.10 – Залежність розмірів кристалітів ( $\blacktriangledown$ ) та частинок ( $\bullet$ ) від концентрації реагентів (синій колір) та рН середовища осадження прекурсорів (червоний колір)

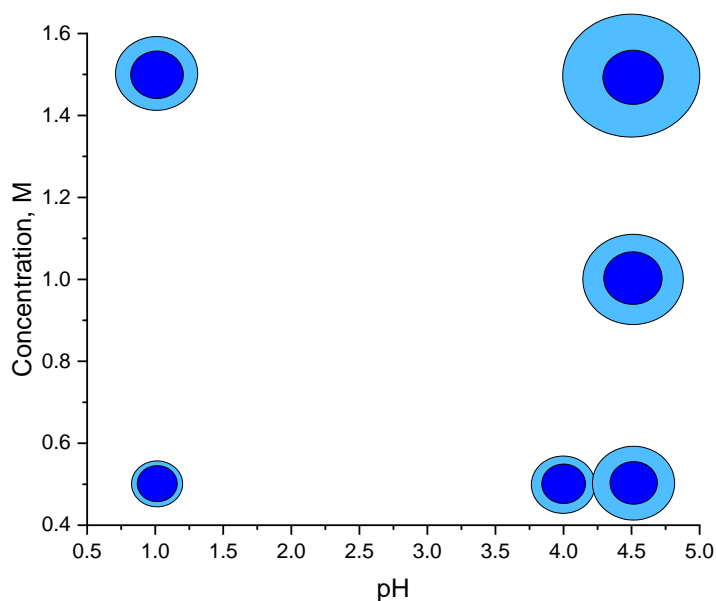


Рисунок 3.11 – Вплив умов синтезу на розмір кристалітів  $\text{BaTiO}_3$  (синій) і розмір частинок (чорний)

Зниження температури розкладу прекурсорів 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 (рис.3.12).

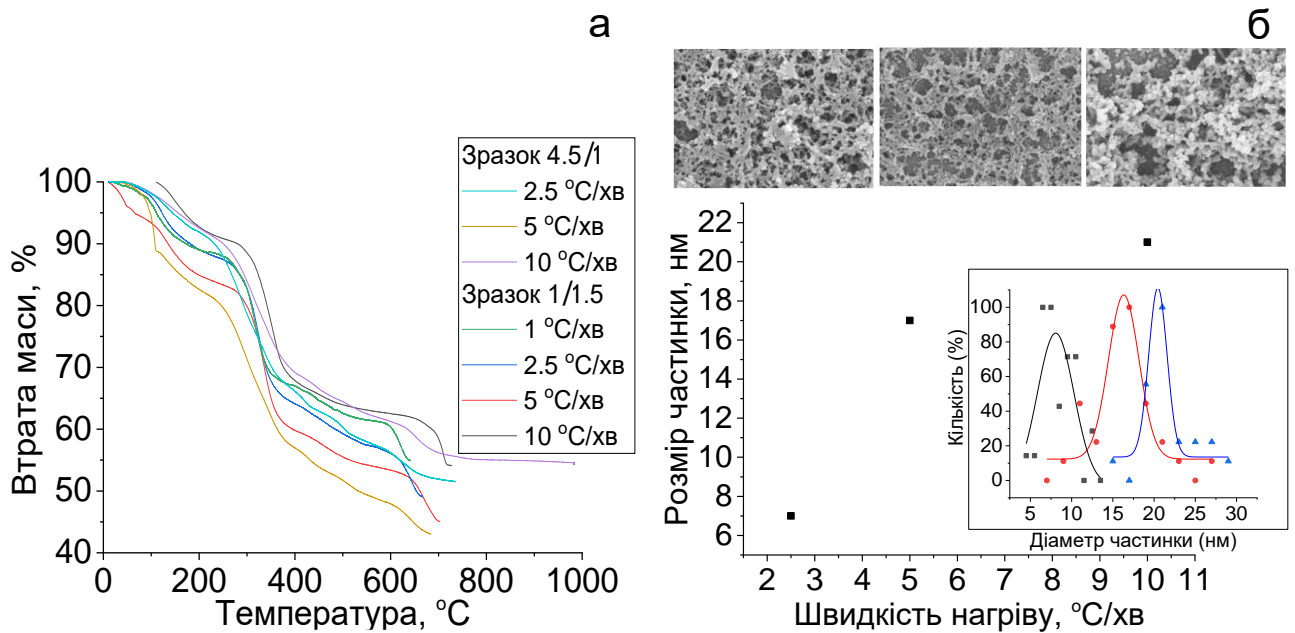


Рисунок 3.12 – ТГА зразків, отриманих за різної швидкості термічного розкладу прекурсорів, а також залежність розміру частинок від швидкості нагріву для зразка 4.5/1. У вставці показано розподіл частинок зразка 4.5/1 за розмірами.

### 3.5 Дослідження агрегативної стійкості на структуру пластинчастого зразка на основі ВаТіО<sub>3</sub>

Зразки 4/0.5 та 4.5/1, отримані при рН=4 – 4.5 за умов концентрації 0.5 М та 1 М, відповідно, представляють собою сферичні агрегати (рис. 3.13, 3.14), з середнім діаметром 1.2 та 1.3 мкм, відповідно. Натомість, зразок 1/1.5, отриманий за умов максимальної концентрації (1.5 М) та мінімального рН (1) представляє собою агрегати з розмірами 3.5 мкм, що складаються з впорядкованих гексагональних пластинчастих полікристалів з середньою шириною та довжиною 0.2 та 0.7 мкм, відповідно. Розміри первинних сферичних одиниць, з яких складаються полікристали на основі зразків 4/0.5, 1/1.5, 4.5/1, та 4.5/1.5 становлять 37, 42, 60 – 70 та 72 – 82 нм, відповідно. Зразки 4.5/1, та 4.5/1.5,



отримані за умов  $\text{pH}=4.5$ , з вищими кінцевими температурами кристалізації  $\text{BaTiO}_3$  (770 та 890 °С, відповідно), показують полідисперсність, в той час як зразки 4/0.5 та 1/1.5, отримані за умов низького  $\text{pH}$  (1 – 4), з кінцевою температурою 720 °С мають монодисперсний характер розподілу частинок за розмірами.

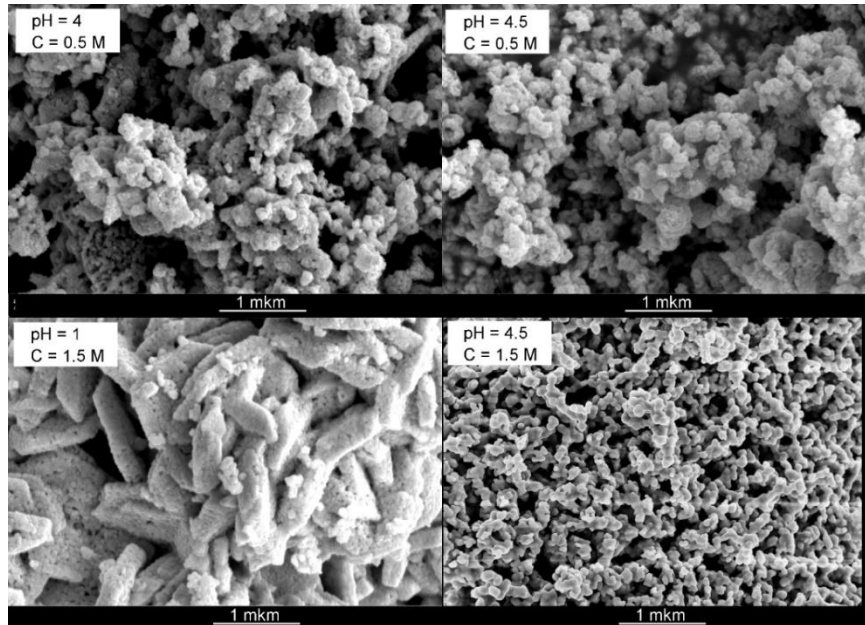


Рисунок 3.13 – СЕМ зображення  $\text{BaTiO}_3$ , отримані з прекурсора, осадженого в різних умовах

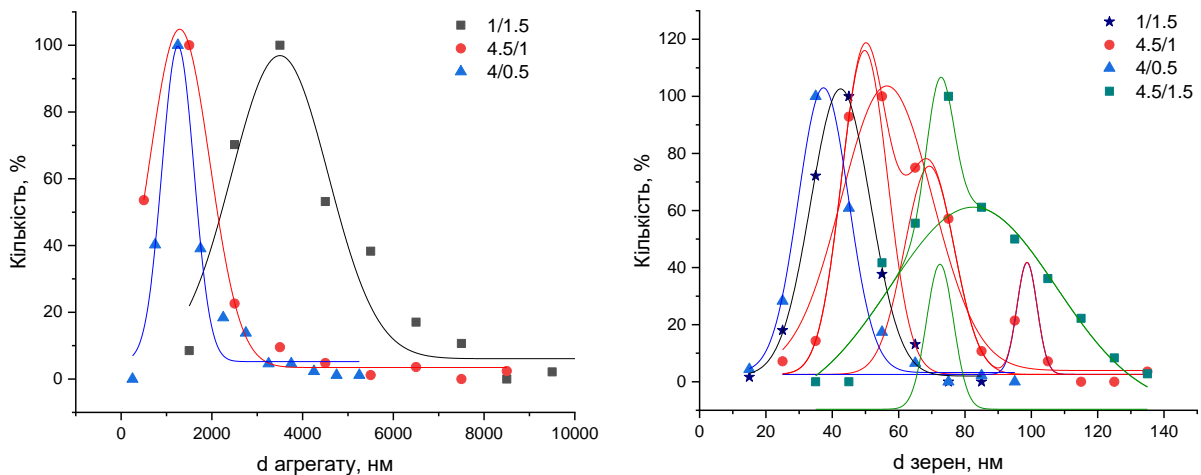


Рисунок 3.14 – Розподіл частинок та агрегатів на їх основі, за розмірами

Ступінь агрегації визначається концентрацією: чим вища концентрація, тим частіше частинки контактують між собою. Так, розміри агрегатів зразків,

отриманих за умов концентрації 0.5 М, 1 М, та 1.5 М, становлять 1.2 мкм, 1.3 мкм та 3.5 мкм, відповідно.

Очевидно, що проведення осадження за умов високої концентрації хлоридів, тобто при  $\text{pH}=1-4$ , дозволяє змістити термодинамічну рівновагу у бік кристалізації продукту реакції та отримати початкові частинки мінімального розміру, тобто 40 нм. Однак цікавим є те, що проведення осадження прекурсором за умов критично низького  $\text{pH}$  (1) супроводжується формуванням гексагональних полікристалів, що, очевидно, обумовлене впливом йонів хлору на поверхневу енергію частинок. Це також очевидно з порівняння зразків 1/1.5 та 4.5/1.5, де єдиною відмінністю є  $\text{pH}$  (рис. 3.13, табл.3.1).

За умов  $\text{pH} = 4.5$  формуються багатофазні сполуки, що вимагають вищої температури. Багатофазність призводить до полідисперсності та широкого розподілу за розмірами, в той час як висока температура – до укрупнення першочергово утворених частинок.

Таким чином, вперше показано, що осадження титанілу оксалат барію за умови концентрації 1.5 М та  $\text{pH} 1$  обумовлює формування агрегованих пластинчастих кристалічних проміжних сполук, що при подальшій термічній обробці формують полікристалічні гексагоноподібні блоки на основі сферичних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами одиниць 45 нм.

Вимірювання  $\zeta$ -потенціалу прекурсором показало, що ізоелектрична точка титанілу оксалат барію становить 10.5 (рис. 3.15). За низького  $\text{pH}$  поверхня сполуки має позитивний заряд через адсорбцію високозаряджених частинок  $\text{TiO}_2\text{Cl}^+$  на поверхні осаджених мікрокристалічних частинках прекурсором. Суттєвий стрибок  $\zeta$ -потенціалу після ізоелектричної точки вказує, очевидно, на формування  $\text{BaCO}_3$ .  $\zeta$ -потенціал сполуки при  $\text{pH}$  нижче 5 складає -15 мВ і вказує на неспомпенсованість зарядів на поверхні частинок та середовища, що обумовлює відносну стабільність суспензії в даному діапазоні  $\text{pH}$ .

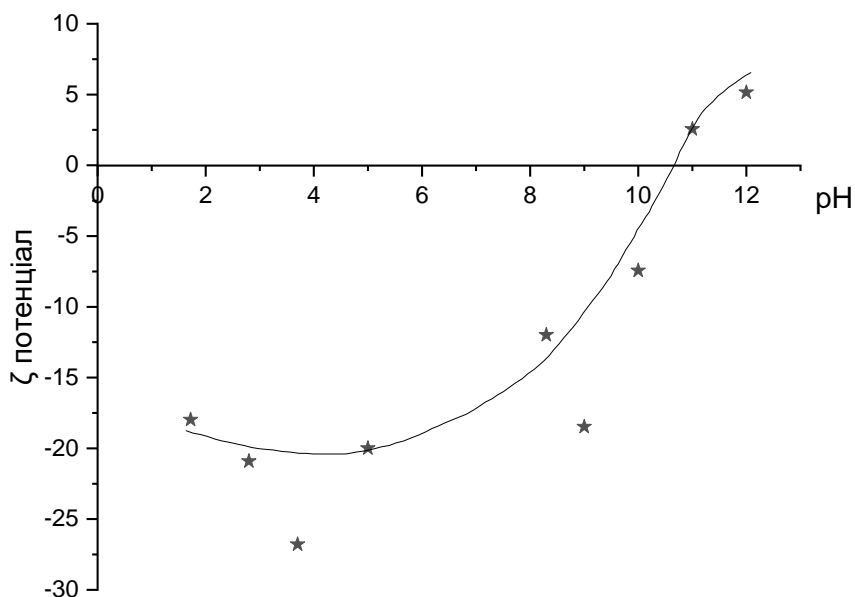


Рисунок 3.15 –  $\zeta$ -потенціал титаніл оксалату барію, отриманого за умов рН=1 та концентрації реагентів 1.5 М

Таким чином, формування агрегатів під час осадження прекурсору можна пояснити високою йонною силою в умовах високої концентрації реагентів, укрупненням за механізмом Оствальда за умов високої концентрації розчинів, підвищенням негативності заряду на поверхні сполуки титаніл оксалату барію при зниженні рН нижче ізоелектричної точки, що становить 10.5 для даної сполуки. Більш того, частіший контакт між частинками за високої концентрації. Отже, концентрація є термодинамічною рушійною силою для спонтанного процесу укрупнення частинок та агрегатів з метою зниження енергії системи. Враховуючи той факт, що подібні агрегати спостерігалися лише у випадку зразків, отриманих за умов найнижчого рН (рН = 1), можна припустити ключову роль хлорид-йонів у збільшенні активності частинок, збільшення енергії системи, кристалізації сполуки та сприянні процесу агрегації.

Припущено, що гексагональна форма агрегатів осадженої сполуки обумовлена наслідуванням структури осадженої сполуки, яка, своєю чергою, представляє двовимірну гексагональну оксалато-зв'язану біметалічну матрицю з бідентантним характером зв'язку оксалатного ліганду та йонів металу, що

очевидно, є наслідком суттєвого перенасичення розчину йонами оксалату та збільшення кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу.

Для визначення міцності пластинчастого агрегату зразка 1/1.5 було проведено ультразвукове диспергування зразка в різних розчинниках та за різного режиму диспергації. Було встановлено, що за умов диспергації 1/1.5 агрегатів у водно-ізопропіловому середовищі вілбувається часткове розбиття агрегатів на дрібніші частки ромбоподібної форми з розмірами 140-180 нм та 85-100 нм та співвідношенням сторін близько 2. В цілому СЕМ показав неможливість повного розбиття агрегатів та високу міцність агрегатів (рис. 3.16).

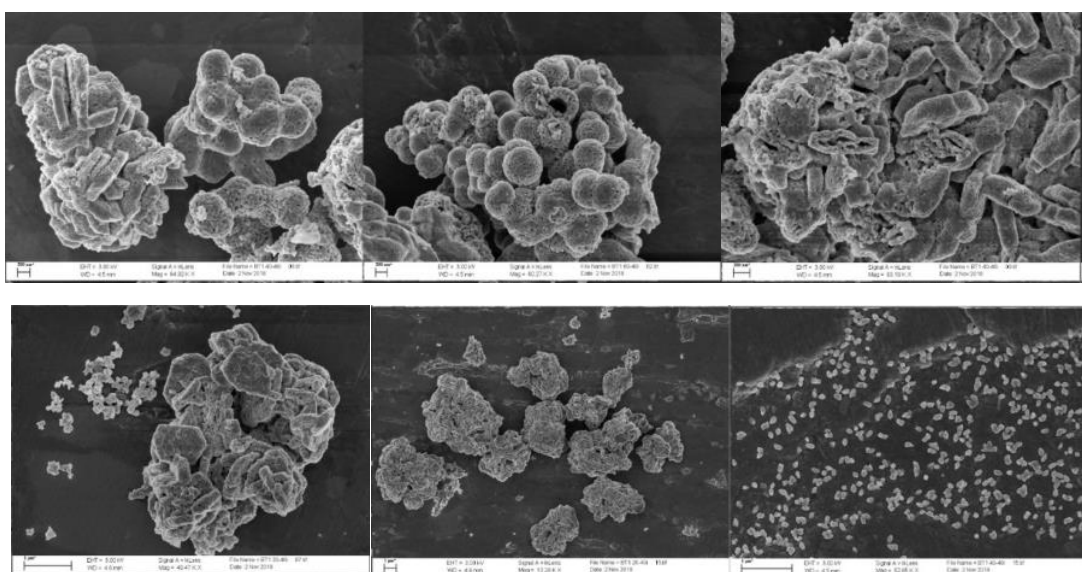


Рисунок 3.16 – СЕМ зображення еволюції розмірів агрегатів зразку 1/1.5 під час ультразвукової обробки

ТЕМ аналіз показав полікристалічність зразку 1/1.5 (рис. 3.17), що, однак, може бути пов'язано з формуванням агрегатів.

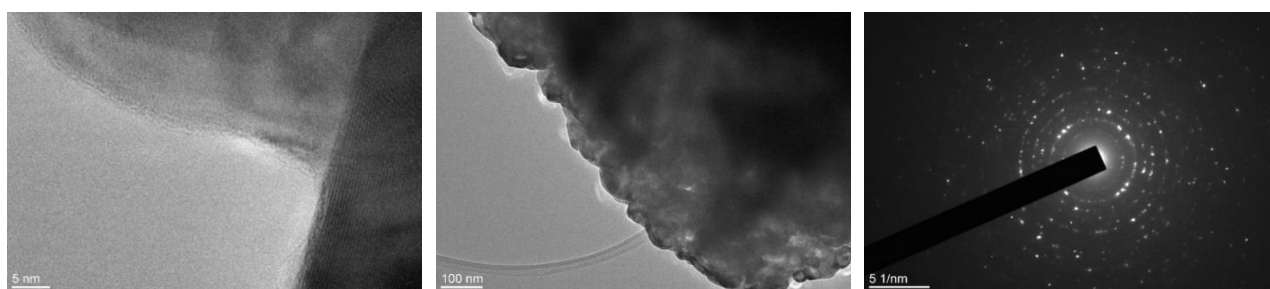


Рисунок 3.17 – ТЕМ зображення зразку 1/1.5

### Висновки до розділу 3

1. Підвищення рН вище 4 призводить до відхилення складу осадженої сполуки  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  від стехіометричного. Підвищення концентрації розчинів вихідних реагентів з 0.25 М до 1.5 М призводить до зміщення хімічної рівноваги у бік утворення продукту реакції, тобто зростання стійкості комплексу титаніл оксалату барію, що дозволяє отримати сполуку стехіометричного складу.
2. Повноцінне осадження стехіометричного комплексу титаніл оксалату барію з  $\text{Ba}/\text{Ti}$  0.96-1.01 відбувається за умови концентрації реагентів вище 1 М або рН розчину 1-4. Формування багатофазної системи призводить до розширення інтервалу та підвищення температури повного розкладу складових прекурсора. Це призводить до пригнічення росту зародків  $\text{BaTiO}_3$  та, як наслідок, до утворення кристалітів меншого розміру, в порівнянні з монофазною системою на основі  $\text{BaTiO}_3$ .
3. Присутність в системі на основі  $\text{BaTiO}_3$  вторинної фази  $\text{TiO}_2$  (тобто  $\text{Ba}/\text{Ti} < 1$ ) дозволяє отримати дрібніші кристаліти за нижчої температури, в порівнянні з системою на основі карбонатів та гідроксидів (тобто при  $\text{Ba}/\text{Ti} > 1$ ). Формування  $\text{BaCO}_3$  або  $\text{TiO}_2$  за умови концентрації розчину нижче 1 М забезпечується умовами рН вище 4.5 та нижче 4, відповідно.
4. Оксалатні комплекси з мінімальною кількістю гідроксо-груп розкладаються за типовим чотириступінчастим механізмом термічного розкладу титанілоксалату барію та обумовлюють формування монофазної системи на основі  $\text{BaTiO}_3$  при 720 °С. Наявність в структурі гідро- та карбо- груп призводить до підвищення кінцевої температури розкладу понад 770 °С та багатостадійності процесу розкладу через різницю в енергії активації зародкоутворення різних фаз. Показано, що за високої концентрації реагентів (1 – 1.5 М) титанілоксалат барію розкладається переважно за механізмом утворення проміжних оксикарбонатів, а не карбонату барію та діоксиду титану.
5. Осаджені комплекси мають різну структуру, зокрема, різну кількість гідроксидних груп, що визначає загальну втрату маси та кількість адсорбованої

на поверхні води, що, своєю чергою, впливає на механізм кристалізації. Мінімізація гідроксидів у структурі обумовлює менші розміри кристалітів.

6. Розміри наночастинок, які визначаються конкуренцією між процесами зародження та росту, можна контролювати умовами осадження прекурсорів або режимом його термічної обробки. Так, найдрібніші частинки (25 – 28 нм) з критичним розміром кристалітів (22 нм) та найвужчим розподілом за розмірами отримані в системах з вторинною фазою  $\text{TiO}_2$  за умов найнижчого рН (1) та концентрації 0.5 М, а також в монофазній системі на основі стехіометричного  $\text{BaTiO}_3$  шляхом застосування неізотермічного режиму розкладу проміжної сполуки.

7. Вміст основної фази  $\text{BaTiO}_3$  та розміри кристалітів  $\text{BaTiO}_3$  демонструють пряму залежність від  $\text{Ba}/\text{Ti}$ . В системі з вмістом  $\text{BaTiO}_3 > 90\%$ , розміри кристалітів зменшуються або збільшуються зі зростанням температури, за умови відхилення  $\text{Ba}/\text{Ti}$  нижче або вище 1.0, відповідно. Показано залежність розмірів кристалітів та частинок від умов осадження прекурсорів.

8. Показано, що осадження титанілу оксалату барію за умови концентрації 1.5 М та рН 1 обумовлює формування агрегованих пластинчастих кристалічних проміжних сполук, що при подальшій термічній обробці формують полікристалічні гексагональні блоки на основі сферичних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами одиниць 45 нм. Підтверджено гіпотезу про наслідування форми осадженої сполуки структури двовимірної гексагональної оксалато-зв'язаної біметалічної матриці з бідентантним характером зв'язку оксалатного ліганду та йонів металу за суттєвого перенасичення розчину йонами оксалату та збільшення кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу. Ізоелектрична точка титанілу оксалату барію становить 10.5.

## 4 СИНТЕЗ АНІЗОТРОПНИХ СТРУКТУР $\text{BaTiO}_3$ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ

### 4.1 Термодинаміка процесу утворення $\text{BaTiO}_3$

Згідно з діаграмою фазової стійкості [84], за умови 298 К існування однофазної системи  $\text{BaTiO}_3$  можливе за умови  $\text{pH} > 11$  і  $C_{\text{Ba}}$  нижче, ніж  $10^{-5}$ . Однак, на практиці, застосування такої низької концентрації не є зручною з точки зору виходу продукту. Тому більш доцільним є розгляд діапазону концентрацій нижче 1.0 та  $\text{pH} > 9$  з формуванням двофазової системи  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaCO}_3$  (ВТС) з наступним видаленням вторинної фази  $\text{BaCO}_3$  (ВС) на етапі промивання. За умови збільшення температури процесу, рівноважна крива зміщується, розширяючи область стійкості ВТС системи (рис. 3.1). Однак, досі питанням залишається вплив перенасичення та інших параметрів синтезу на морфологію отриманих  $\text{BaTiO}_3$  в умовах проведення процесу в області його фазової стійкості.

Оскільки наявність у реакційному середовищі йонів хлору сприяє кристалізації та забезпечує стабілізацію йонів Ті в розчині з запобіганням конденсації, в якості джерела вихідних реагентів логічно використовувати хлориди ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{TiOCl}_2$ ). Однак поліпшення кристалізації може призвести до формування вужчих частинок з центросиметричною структурою і зникнення умов для анізотропного росту. Тому в даній роботі в якості вихідних реагентів використовували  $\text{TiOCl}_2$  та  $\text{TiO}_2$  з метою порівняння та визначення найбільш оптимального реагенту для забезпечення умов для анізотропного росту.

Формування  $\text{BaTiO}_3$  з використанням  $\text{TiO}_2$  та  $\text{BaCl}_2$ , як вихідних реагентів, в лужному середовищі та гідротермальних умовах, описується рівняннями, наведеними в табл. 4.1. Також в даній таблиці наведені термодинамічні параметри для даних реакцій за умови 473 К.

Очевидно, що хімічне рівняння (4.8) в табл. 4.1 описує найбільш ймовірну реакцію формування  $\text{BaTiO}_3$  ( $\log K = 14.4$ ) за умови використання  $\text{TiOCl}_2$ , як вихідного реагенту, в той час, як у випадку використання  $\text{TiO}_2$  в якості вихідного реагенту, найбільш ймовірна реакція описується рівняннями 4.6 – 4.7 ( $\log K = 7.1$

– 7.3). В такому випадку очікується, що швидкість реакції за участі  $\text{TiOCl}_2$  буде в  $10^7$  разів вищою, в порівнянні з випадком використання  $\text{TiO}_2$ .

Таблиця 4.1 – Термодинамічні параметри реакцій утворення  $\text{BaTiO}_3$  за умови температури 473 К

№	Рівняння	$H_{298}$	$S_{298}$	$G_{473}$	$K_{oc}$	$\log K_{oc}$
4.1	$\text{Ba}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{BaOH}^+$	18	57	-26753	898	3.0
4.2	$\text{TiO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HTiO}_3^-$	35169	78	-1785	1.57	0.2
4.3	$\text{Ti}(\text{OH})_4 \text{aq}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	135	-63865	$1 \cdot 10^7$	7.1
4.4	$\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HTiO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	35169	213	-65650	$1.8 \cdot 10^7$	7.2
4.5	$\text{BaOH}^+ + \text{HTiO}_3^- \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-35196	5	-37580	$1.4 \cdot 10^4$	4.1
4.6	$\text{Ba} + \text{OH}^- + \text{HTiO}_3^- \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-35177	61.62	-64333	$1.3 \cdot 10^7$	7.1
4.7	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-9	140	-66118	$1.9 \cdot 10^7$	7.3
4.8	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-8	275	-129983	$2 \cdot 10^{14}$	14.4

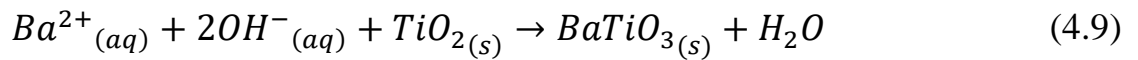
З термодинамічної точки зору, рушійною силою розвитку кристалу є менший термодинамічний потенціал фази, що зростає. Очевидно, що чим більша різниця потенціалів поверхні новоутвореної фази та часток в розчині, тим швидший процес перенесення часток і процес росту кристалу, і тим складніший контроль даного процесу. Тому з одного боку, високе перенасичення дозволяє прискорити процес зародкоутворення/ росту частинок, з іншого – ускладнює регулювання росту кристалів.

Таким чином, ступінь перенасичення та різниця між термодинамічними потенціалами початкової та нової фаз визначають спрямоване зростання певних граней нанокристалу. Тому для отримання наночастинок заданої морфології важливо визначити оптимальне значення перенасичення.

Реакцію осадження  $\text{BaTiO}_3$  з  $\text{TiO}_2$  та  $\text{BaCl}_2$  в лужному середовищі можна описати за допомогою загальних рівнянь (4.9) [110]. Досліди при 200 °С дозволяють збільшити рушійну силу осадження продуктів, як показано на діаграмі стабільності системи  $\text{Ba-Ti-OH}$  (рис.3.1), розрахованій за термодинамічними даними Lencka та Riman [110]. Рушійною силою реакції також можна представити перенасичення (короткоштрихові лінії на рис. 3.1. або, для спрощення виразу, відносне перенасичення ( $S_R$ ), яке визначається, як різниця



між початковою ( $C_{Ba}$ ) та рівноважною концентраціями  $Ba^{2+}$  ( $C_{Ba^*}$ ), віднесеною до рівноважної (рівняння 4.10). Значення  $C_{Ba^*}$  та швидкості осадження ( $V_{pr}$ ) були отримані з рівняння (4.11–4.12) та рівняння (4.13), відповідно.



$$S_R = (C_{Ba} - C_{Ba^*})/C_{Ba^*} \quad (4.10)$$

де  $S_R$  це відносне перенасичення йонами  $Ba^{2+}$ , а  $C_{Ba}$  та  $C_{Ba^*}$  це реальна та рівноважна концентрації йонів  $Ba^{2+}$ , відповідно.

$$C_{Ba^*} = K_{sp} \cdot (OH^*)^{-2} = e^{-G_T^0/R \cdot T} \cdot (OH^*)^{-2} \quad (4.11)$$

де  $K_{sp}$  – константа розчинності продукту,  $[OH]^*$  – рівноважна концентрація іонів  $OH^-$  при 200 °С,  $G_T^0$  – стандартна вільна енергія Гіббса для абсолютної температури (Т), R - стала газу.

За умови 493 К, рівноважна концентрація Ва в рівнянні (4.11) буде становити:

$$C_{Ba^*} = \frac{K_{розч}}{[OH]^*{}^2} = \frac{1}{K_{oc} \cdot [OH]^*{}^2} = 0.003 \text{ (M)} \quad (4.12)$$

Для хімічної реакції (4.7)  $K_{розч}$  становить  $5.017 \cdot 10^{-8}$ , а рівноважна концентрація лугу:

$$[OH]^* = \frac{K_w^{293}}{[H]^*} = \frac{K_w^{293} \cdot [OH]}{K_w^{493}} = 0.004 \text{ (M)} \quad (4.13)$$

Де  $K_w^{293}$  та  $K_w^{493}$  – константа дисоціації води за температури 298 К та 493 К, відповідно;  $[H]$  – рівноважна концентрація йонів  $H^+$ , М.

Це означає, що за умови температури 200 °С  $BaTiO_3$  буде осаджуватися за концентрації  $Ba^{2+}$  вище, ніж 0.003 М.

Для аналізу лімітуючого фактору розчинення у вигляді дифузійних процесів, можна оцінити питому швидкість розчинення:

$$K_{розч} = \frac{D \cdot (C_{рівн} - C)}{z} \quad (4.14)$$

де  $C$  і  $C^*$  – реальна і рівноважна концентрація, відповідно, М.

$z$  – товщина дифузійного бар'єру, м.

$D$  – коефіцієнт дифузії,  $m^2/c$ .

З рівняння очевидно, що з підвищенням реальної концентрації знижується швидкість розчинення та збільшується вплив дифузії.

Швидкість осадження  $V_{pr}$  визначається за допомогою концентрації  $Ba$  в розчині наступним чином:

$$V_{pr} = K_{pr} \cdot C_{Ba} \cdot C_{OH}^2 \quad (4.15)$$

Проведення процесу в умовах високої температури (493 К) та умови сильно лужного середовища ( $pH = 11.6$ ) дозволяє забезпечити повне розчинення  $TiO_2$  та утворення чистої фази  $BaTiO_3$ . за відносно короткої тривалості процесу.

Очевидно, що за умови зміни перенасичення реакція зміщується в той чи інший бік реакції (хім. рівн. (4.6) – (4.8)), регулюючи, таким чином, швидкість процесу осадження та швидкість дифузії йонів  $Ba$ , а звідси, і розвиток морфології в умовах гідротермального синтезу.

Тому для отримання сферичних наночастинок мінімального розміру необхідні високі концентрації для домінування процесу осадження. Натомість,

для формування нанокристалів визначеної форми вкрай важливо сповільнити процес осадження з метою регулювання форми нанокристалів. Для цього можна варіювати склад розчинника, або використовувати умови низького перенасичення.

У випадку гідротермального синтезу за умови сильно лужного середовища або додавання молекул ПАР, тетрагональність нанокристалів може обумовлюватися впливом функціональних груп ОН, внесених з адсорбованих молекул модифікаторів, або навколишнього реакційного середовища в структуру решітки. Таким чином, збільшення концентрації або перенасичення йонами різних вихідних реагентів, таких як  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  або  $\text{BaCl}_2$ , призведе відповідно до збільшення або зменшення кількості ОН-груп, а отже, до формування тетрагональної або, навпаки, кубічної модифікації, відповідно. Однак, іншим фактором можливості існування тої чи іншої структурної модифікації є розмірний ефект. Так, при зменшенні розміру частинок до певного критичного значення відбувається перетворення тетрагональної структури в кубічну внаслідок збільшення впливу поверхневого натягу (або тиску Лапласа) на кристалічну структуру та параметри решітки, або внаслідок обмеження коливання йона Ті в центрі октаедра в процесі стоншення тетрагонального шару наночастинки за умов сталості шару градієнтного напруження та кубічного шару.

Формування кубічної модифікації за умови збільшення концентрації  $\text{BaCl}_2$  можна пояснити, з одного боку, не достатньою кількістю ОН-груп для внесення в решітку та наступної деформації, а з іншого – домінування процесу зародкоутворення та формування дрібніших частинок внаслідок перенасичення системи йонами Ва або поліпшення кристалізації внаслідок впливу  $\text{Cl}^-$  йонів.

#### **4.2 Дослідження впливу природи та концентрації ПАР на розвиток структури $\text{BaTiO}_3$**

За умови відсутності поверхнево-активної речовини (ПАР) формуються ізометричні частинки  $\text{BaTiO}_3$  з кубічною структурою та діаметром 140 нм. З

метою регулювання характеру росту кристалів, а отже, структури та морфології кінцевого продукту, можна застосувати відповідний ПАР та дослідити його вплив на особливості кристалізації наночастинок. Характер адсорбції молекул на частинках залежить від багатьох факторів: кількості та виду функціональних груп, концентрації ПАР в розчині, міжмолекулярних зв'язків тощо. Таким чином, в даній роботі використовувалися етиленгліколь (ЕГ) та пентаеритрит (ПЕТ) в якості ПАР, що мають різну величину діелектричної проникності ( $\epsilon$ ), в концентраціях 2 – 3% і 10 – 11% (табл. 4.2), з метою дослідження впливу полярності ПАР на селективність адсорбції молекул ПАР на гранях кристалу, характер процесів зародкоутворення та росту, а також форму отриманих частинок.

Таблиця 4.2 – Характеристика використаних в синтезі ПАР

Компонент	$\epsilon^*$	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$
вода	78-80	100
етиленгліколь	37	197
пентаеритрит	2-3	276

$\epsilon$  — діелектрична проникність (нижче 15 – не полярна речовина)

У випадку використання слабо полярного етиленгліколю, за умови низьких концентрацій модифікатора (2%), спостерігається формування кубічної структури, в той час, як зі збільшенням концентрації ПАР до 6 – 10% решітка деформується з формуванням стрижнеподібних наночастинок з тетрагональною структурою. Чим вища концентрація ЕГ, тим більше молекул функціональних груп ЕГ входять в решітку і тим довші структури можна отримати.

Натомість, за умови додавання 3% та 11% не полярного пентаеритриту розміри наночастинок зменшуються майже в 3.5 – 5 разів до 40 нм та 30 нм, відповідно, з стабілізацією центросиметричної структури (рис. 4.1, 4.2). При цьому формується вторинна фаза  $\text{BaCO}_3$ , частка якої збільшується з підвищенням концентрації молекул ПАР. Варто зауважити, що у випадку використання даного ПАР сформовані частинки певною мірою поєднані між

собою. Зміна розподілу частинок за розмірами прямопропорційна зміні розмірів наночастинок (встаки на рис. 4.4).

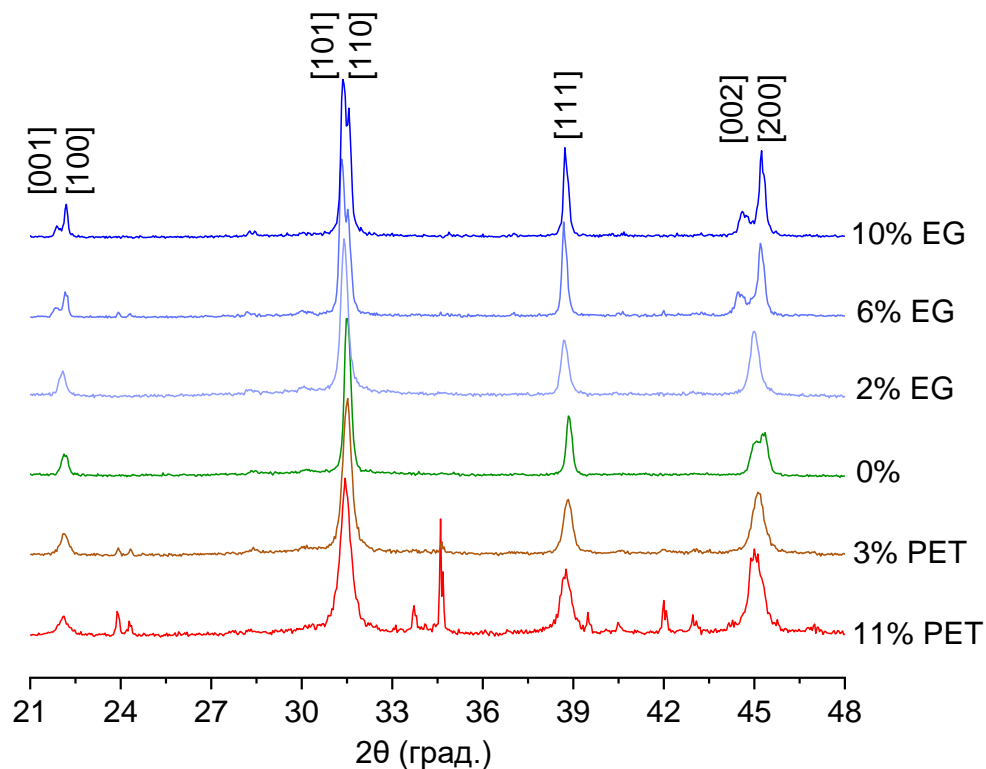


Рисунок 4.1 – Рентгенограма зразків, отриманих за умови додавання ПАР різної концентрації

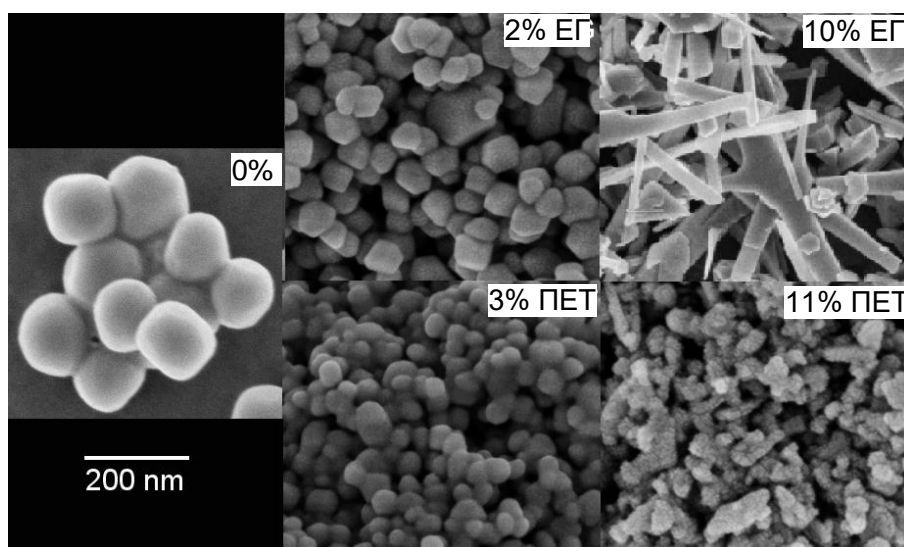


Рисунок 4.2 – СЕМ-зображення нанопорошку BaTiO<sub>3</sub>, отриманого за умови додавання ПАР різної концентрації

Незначне розширення решітки кристалу у випадку додавання 2% ЕГ або 3 – 11% ПЕТ (рис. 4.3), зменшення розмірів кристалізованих частинок (в порівнянні з не модифікованими частинками) в 3 – 5 разів до 30 – 50 нм (рис. 4.4), а також ізотропний ріст частинок (як наслідок однакового термодинамічного потенціалу на всіх гранях кристалу центросиметричної структури) вказує на те, що відбувається пасивація росту всіх граней кристалу, і реалізується за рахунок введення молекул ПАР в структуру титанату барію.

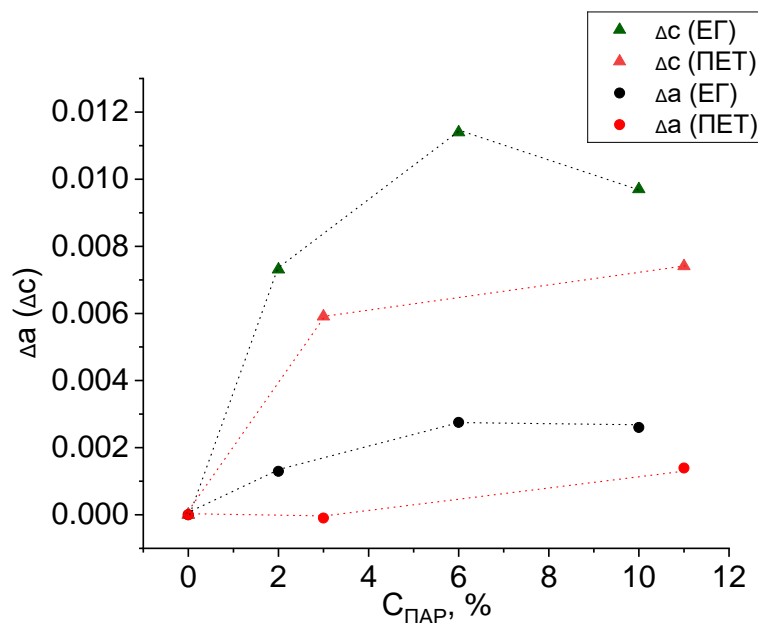


Рисунок 4.3 – Залежність розширення параметрів решітки від концентрації введеного ЕГ

Натомість, за умови додавання 6% етиленгліколю (ВТ-6%ЕГ) швидкість розчинення та кількість ЕГ достатня для деформації решітки (рис.4.5), що обумовлює дисбаланс енергії на різних гранях кристалу та, як наслідок, селективну адсорбцію молекул ПАР на гранях з більшою вільною енергією та анізотропний ріст частинок з формуванням продовговуватих наночастинок (рис.4.2). При цьому ширина та довжина частинок зростають майже вдвічі та в 4 рази, відповідно (рис.4.4).

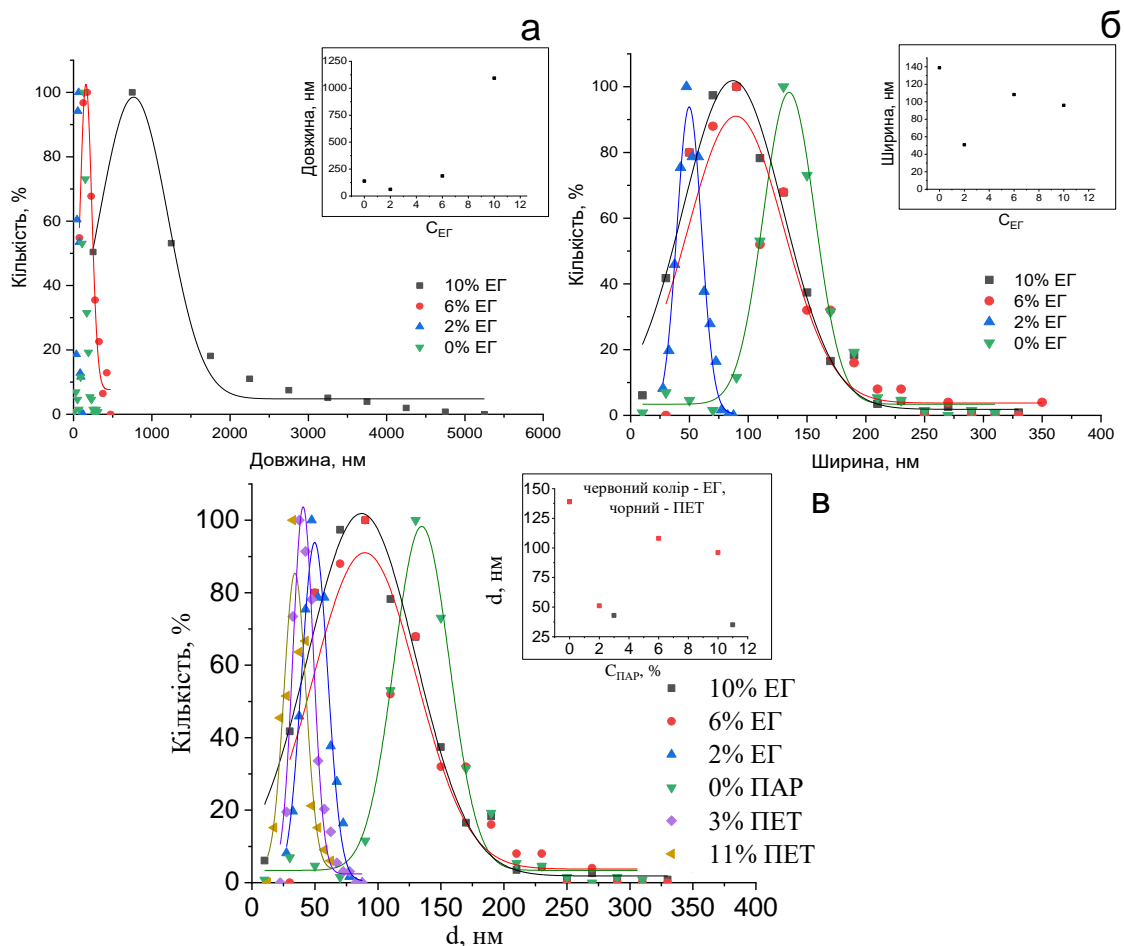


Рисунок 4.4 – Криві розподілу частинок BaTiO<sub>3</sub> за розмірами для зразків, отриманих за умови використання ПАА різної природи та концентрації (побудовано на основі аналізу даних СЕМ)

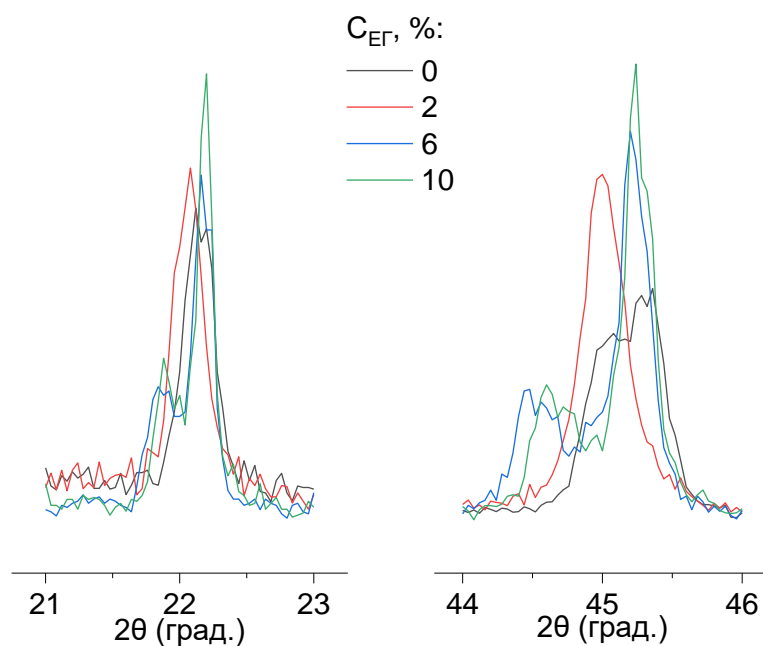


Рисунок 4.5 – Залежність деформації решітки від кількості введеного EG

Нарешті подальше збільшення концентрації етиленгліколю до 10% (BT-10% EG) супроводжується направленим анізотропним ростом частинки, сприяючи формуванню стержнеподібної конфігурації наночастинок з не значним зменшенням ширини та суттєвим зростанням довжини до 800 нм і більше (рис. 4.6), досягаючи співвідношення при цьому 9 і більше.

Очевидно, що молекули етиленгліколю, в залежності від кількості, впливають на розвиток кристалів по-різному. За низьких концентрацій (2%), він обумовлює формування дрібніших частинок з кубічною структурою. Подібне спостерігається при введенні 3% пентаеритриту. З одного боку, це можна пояснити зниженням розчинення і, відповідно, зниженням коагуляції новоутворених частинок, а з іншого — адсорбцією молекул даних ПАР на всіх гранях кристалу внаслідок не полярності фази  $\text{BaTiO}_3$  з наступним інгібуванням росту. Натомість, за умови вищих концентрацій, тобто, 6 – 10%, більша кількість етиленгліколю та нижча швидкість розчинення призводить до внесення ОН-груп в решітку з деформацією структури та утворення полярної фази. При цьому відмінність термодинамічного потенціалу на різних гранях кристалу внаслідок полярності структури обумовлює селективну адсорбцію молекул даного ПАР на певних гранях, створюючи рушійну силу для анізотропного росту.

При цьому стрімкий ріст частинок за умови збільшення концентрації етиленгліколю з 6 % до 10% можна пояснити, з одного боку, сповільненням процесу розчинення і переважання процесу росту. З іншого боку, це може свідчити про достатню кількість молекул модифікатора для адсорбції та пасивації певних граней кристалу.

Отримані результати показують, що регулюючи концентрацію ПАР певної полярності, можна контролювати морфологію кінцевого продукту (табл. 4.3). Зокрема, за умови використання менш полярних молекул етиленгліколю ( $\epsilon = 37$ ), на відміну від молекул води ( $\epsilon = 78 - 90$ ), за низьких концентрацій модифікатора (2%) можна отримати втричі дрібніші наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами 50 нм. Натомість, за умови використання вищих концентрацій (10%) можна очікувати



формування полярних ( $c/a = 1.013$ ) стержнеподібних частинок даного перовскіту з шириною 90 нм та довжиною понад 800 нм. Натомість, додавання в розчин не полярних молекул пентаеритриту ( $\varepsilon = 2 - 3$ ) дозволяє ефективно інгібувати ріст кристалів та отримати наночастинки значно менших розмірів з кубічною структурою. Зокрема, додавання 6% та 11% не полярного модифікатора супроводжується зменшенням частинок з розмірами 140 нм до розмірів 40 нм та 30 нм, відповідно.

Таблиця 4.3 – Характеристика нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$ , отриманого за умови додавання ПАР різної полярності та концентрації

Зразок	$\varepsilon$	$C_{\text{ПАР}}$ %	W. нм	L. нм	AR	Фаза/ структура	Форма частинки
BT-0%	78–80	0	140	140	1	BT/ куб.	сфера
BT-2%ЕГ	37	2	50	50	1	BT/ куб.	фасет.сфера
BT-6%ЕГ	37	6	125	190	2	BT/ тетраг.	не визн.
BT-10%ЕГ	37	10	90	800	9	BT/ тетраг.	стержнепод.
BT-3%ПЕТ	2-3	3	40	40	1	BT/ куб. (+BC)	сфера
BT-11%ПЕТ	2-3	11	30	30	1	BT/ куб. (+BC)	сфера

W, L, AR – ширина, довжина та співвідношення сторін частинок, відповідно.

Розвиток морфології за умови різної природи та концентрації ПАР зображено на рис.4.6. Область когерентного розсіювання стержней для площини (100) монотонно збільшується після введення 6% ЕГ (рис. 4.9), що може свідчити про розвиток енергетично вигідної доменної структури, коли розміри частинок перевищують критичний розмір. Припущення щодо формування доменної структури добре узгоджується з розміром ОКР та ТЕМ контрастом стрижнів (див. розділ 4.3 та 4.6).

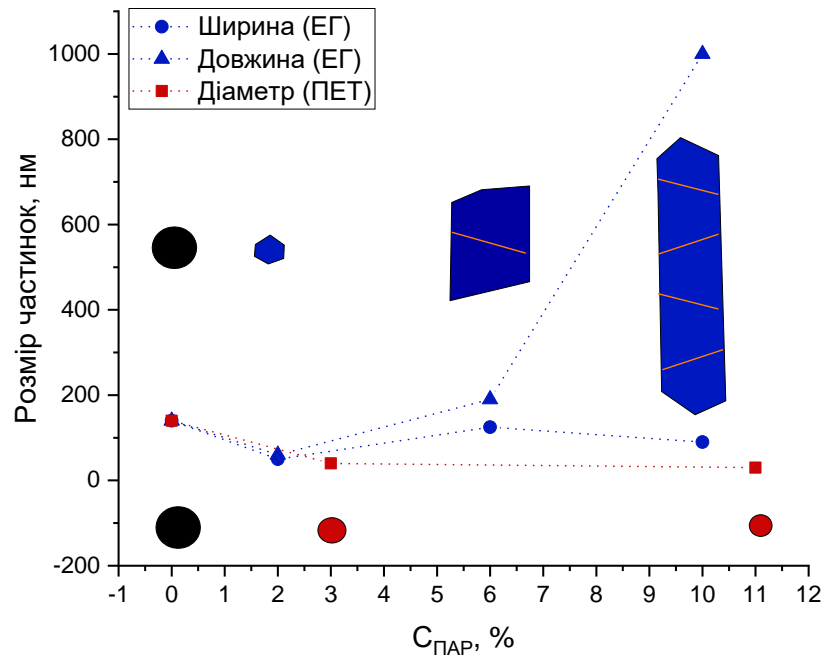


Рисунок 4.6 – Залежність розмірів частинок від концентрації ПАР. Чорним кольором показано частинку, кристалізовану без використання ПАР, червоним та синім зображено частинки, отримані з додаванням ПЕТ і ЕГ, відповідно

### 4.3 Дослідження впливу перенасичення на структурно-морфологічні особливості отриманого нанопорошку $\text{BaTiO}_3$

Не зважаючи на те, що ЕГ відповідає за утворення стрижнеподібних наночастинок з тетрагональною структурою, що описується в інших роботах, однак ця роль ЕГ у селективному інгібуванні росту кристалів ефективна лише у вузькому діапазоні перенасичення, а саме  $S_R=19 - 29$ , що означає синергію термодинамічних і кінетичних умов у поведінці кристалізації.

Структуру та фазовий склад зразків, отриманих при різних перенасиченнях (рис. 3.1), спочатку оцінювали за допомогою РФА (рис. 4.7)[111]. Коли синтез здійснювався без внесення йонів Ва, тобто  $S_R = 0$ , спостерігався лише пік  $\text{TiO}_2$  (рис. 4.7.а). Однак, відсутність дифракційних ліній  $\text{TiO}_2$  в інших дифрактограмах свідчить про повне розчинення  $\text{TiO}_2$  при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  і рН 11.6. Шаблиони рентгенограмової діаграми проміжної фази, отримані при  $S_R = 6$  (рис. 4.10.б), не можуть бути добре узгоджені з типовим шаруватим титанатом [112–116], або будь-якою з відомих кристалічних фаз у системі Ва–Ті–ОСН. Однак, близькість

найсильнішого піку невизначеної фази до відбиття [101] фази  $\text{BaTiO}_3$  може вказувати на наближеність структури прекурсору до  $\text{BaTiO}_3$  або деформацію  $\text{BaTiO}_3$  через наявні проміжні йони органічних молекул. Найбільш інтенсивний пік на рентгенограмі проміжного продукту при  $2\theta$   $7.9^\circ$  ( $d = 11.25$ ) добре збігається з піком, що спостерігається для тонких плівок попередника гліколяту до їх перетворення в  $\text{BaTiO}_3$  з термообробкою[117]. Співвідношення  $\text{Ti}/\text{Ba}$ , отримане з аналізу ЕДС, трохи перевищує 1. Низьку інтенсивність  $\text{BaCO}_3$  і невизначеної фази можна пояснити їх низьким вмістом або переважною орієнтацією 2D зразка на підложці.

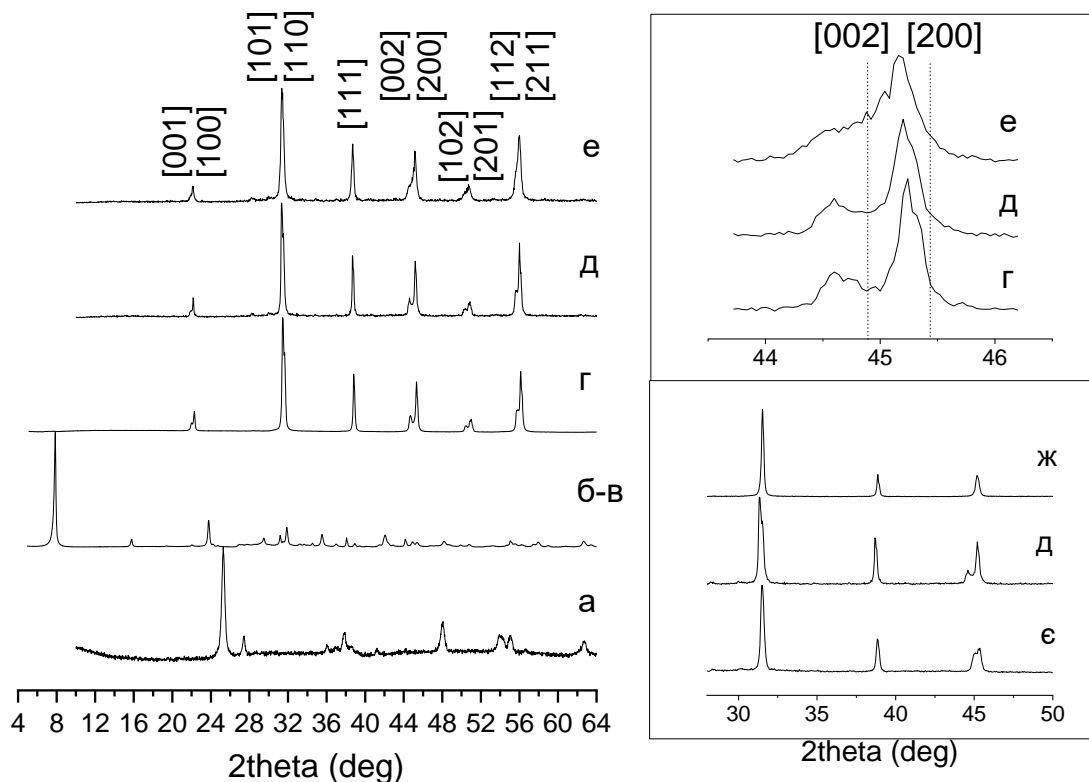


Рисунок 4.7 – Дані рентгенівської дифракції титанатів, отриманих при відносному насиченні Ва: 0 (а), 6 (б), 9 (в), 19 (г), 29 (д), 39 (е) з використанням 10% ЕГ[118]. Індекси позначають тетрагональну структуру зразків  $\text{BaTiO}_3$  (г-д). Верхня вставка показує теоретичні положення рефлексів [200] та [002] в тетрагональних  $\text{BaTiO}_3$  (ICSD 073643), а також поступове зменшення рефлексу [002] при збільшенні  $S_R$  від 19 до 39. Нижня вставка показує порівняння деформації ґратки частинок  $\text{BaTiO}_3$ , отриманих з ЕГ (крива д) та без ЕГ (е) при

$S_R = 29$ . Крім того, крива *ж* показує, що відпал при 1000 °С отриманих високотетрагональних наностержнів  $\text{BaTiO}_3$  ( $S_R = 19$ ) зменшує тетрагональність

Формування  $\text{BaTiO}_3$  починається з  $S_R = 9$ , а монофаза формується при  $S_R$  вище 19. Аналіз ЕДС (табл. 4.4) показав, що  $\text{Ti/Ba}$  трохи вище або трохи нижче 1.0 для зразків, отриманих при  $S_R = 6 - 9$  та  $S_R = 19 - 29$ , відповідно.

Таблиця 4.4 – Характеристика наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , отриманих за різних  $S_R$  [118]

$S_R$		6	9	19	29	39
С, М		0.02	0.03	0.06	0.09	0.12
$\log V_{\text{пр}}$		6.2	6.4	6.7	6.9	7.0
Ti/Ba (ЕДС)		1.06-1.11	0.99-1.08	0.94	0.94	-
Параметри решітки (РФА), $\text{\AA}^\circ$	a	-	-	4.006	4.007	4.012
	c	-	-	4.058	4.059	4.052
BaTiO <sub>3</sub> розмір кристалітів (РФА), нм	$L_{00L}^*/L_{001}^{**}$	-	-	42*/40**	41*/38**	28*/26**
	$L_{H00}^*/L_{100}^{**}$	-	-	73*/85**	70*/81**	38*/42**
Розмір частинок (SEM) ***, нм	Ширина	750	860	90	70	50
	Довжина	1100	1410	770	410	70
Співвідношення сторін	Кристаліт*/***	-	-	1.7/1.9	1.7/1.9	1.4/1.5
	Частинка***	2	2	9	6	1-2
Тетрагональність (РФА)	c/a	-	-	1.013	1.013	1.010
Напруження решітки (РФА)*	$\epsilon_{001}/\epsilon_{100}$	-	-	1.67/0.66	1.83/0.73	2.94/1.32

\*Методика Вільямсона-Холла та \*\* рівняння Шеррера, що використовуються для розрахунку ОКР та напруження решітки, на основі даних РФА \*\*\*

обчислення на основі даних SEM;  $V_{\text{пр}}$  – швидкість осадження;  $L_{001}/L_{100}$  та  $\epsilon_{001}/\epsilon_{100}$  – це розмір кристаліту та деформація решітки у напрямку кристалів [001] та [100], відповідно.

Розщеплення рентгенівських рефлексів [002] та [200] зразків, отриманих при  $S_R = 19 - 29$ , свідчить про утворення тетрагональної структури, де  $c/a$  становить 1.013. Дифракційні лінії [002] та [200] отриманої фази зміщені у бік нижчих кутів щодо позицій відповідних відображень на рентгенограмі тетрагонального  $BaTiO_3$  (ICSD 073643) (верхня вставка на рис. 4.7). Подальше збільшення  $S_R$  до 39 призводить до поступового зменшення рефлексу [002] та зменшення значення  $c/a$  до 1.010 (рис. 4.7.е). Як видно з порівняння рентгенівських шаблонів структур  $BaTiO_3$  ( $S_R = 29$ ), отриманих з використанням ЕГ (рис. 4.7 крива  $\delta$  на нижній вставці) та без ЕГ (рис. 4.7 крива  $\epsilon$  на нижній вставці), ЕГ відіграє важливу роль у формуванні високотетрагональної структури. Однак, було помічено, що при відпалі при більш високій температурі 1000 °C висока тетрагональність стержнеподібних структур  $BaTiO_3$  руйнується ( $S_R = 19$ ), що призводить до стабілізації кубічної кристалічної структури (рис.4.7, крива  $\zeta$  на нижній вставці).

Більш сильні піки дифракції [110] та [200] стержнеподібних частинок  $BaTiO_3$  та слабший рефлекс [001], особливо при  $S_R = 19$ , в порівнянні зі стандартом, свідчать про збільшення розсіювання рентгенівських променів від цих площин. Це говорить про нижчу кристалічність уздовж [001], або про організований розподіл частинок на підложці через одновимірність об'єктів, які лежать рівно на підкладці РФА та ростуть уздовж площини (001).

Методика Вільямсона-Холла [119] була використана для оцінки розміру кристаліту та його деформації в різних напрямках кристалів [111].. Найнижче положення лінії [100]-[200] на графіку Вільямсона-Холла (рис. 4.8) відповідає кристаліту, витягнутому в напрямку [100]. З графіків також випливає, що розміри блоків у напрямку, перпендикулярному до площини [001], більші за розміри блоків, перпендикулярних до площини [100] у 1.7 та 1.4 рази для  $S_R = 19 - 29$  та  $S_R = 39$ , відповідно. Це свідчить про більш високу анізотропію при меншому перенасиченні. Більш того, деформація решітки для зразків, отриманих при  $S_R = 19 - 29$ , демонструє незначне збільшення, тоді як при  $S_R = 39$  деформація різко зростає з 1.7 – 1.8 до 2.9 для напрямку [001] і майже вдвічі від 0.7 до 1.3

вздовж напрямку [100] (рис. 4.8). Підвищена деформація при  $S_R = 39$  також може бути причиною розширення лінії та зменшення розміру кристаліту. Розмір кристаліту, розрахований за графіком Вільямсона-Холла, узгоджується зі значеннями, обчисленими за допомогою рівняння Шеррера [120] з повної ширини на півмаксимумі (FWHM) дифракційних піків [100] та [001] (рис. 4.9, табл. 4.4).

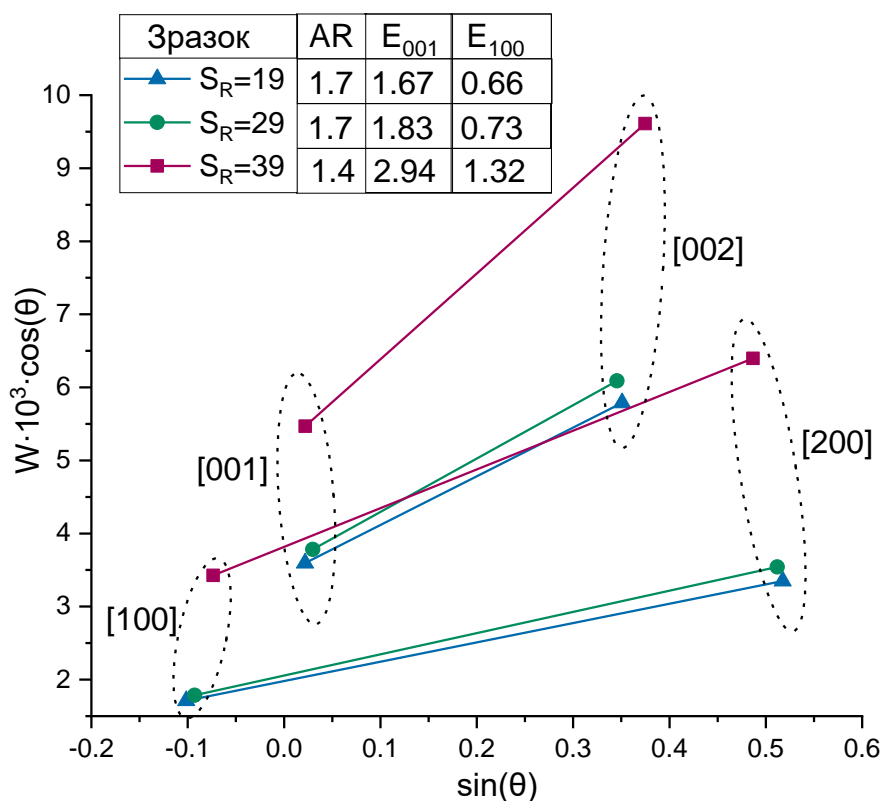


Рисунок 4.8 – Ділянки Вільямсона-Холла для  $\text{BaTiO}_3$ , отримані за різних  $S_R$ .  $E_{100}$  та  $E_{001}$  представляють напруження решітки у напрямках [100] та [001], відповідно

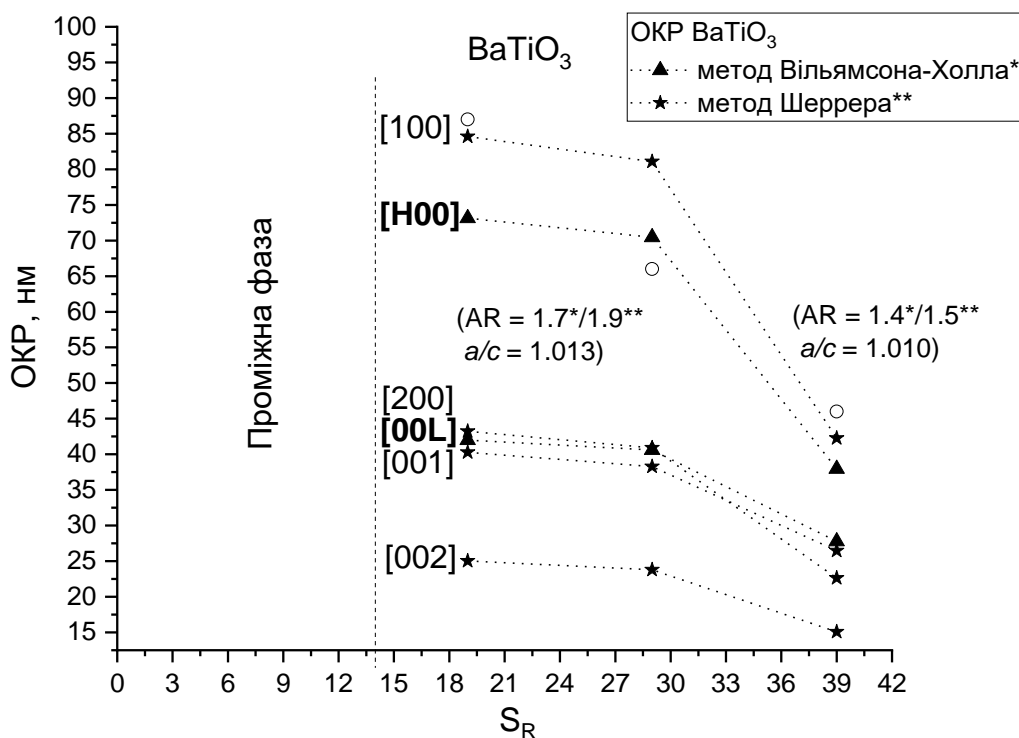


Рисунок 4.9 – ОКР  $\text{BaTiO}_3$ , розраховані за методами Вільямсона-Холла та Шеррера з використанням даних РФА. Білі кола позначають ширину частинок  $\text{BaTiO}_3$ , обчислену на основі даних СЕМ

Аналіз ІЧС зразків показує наявність органіки в проміжній сполуці, чого не спостерігається у зразку  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 4.10). Смуга при  $464$  і  $571 \text{ cm}^{-1}$  у проміжних продуктах відноситься до коливання  $\text{Ba-O}$  в органічному комплексі [121, 122]. Смуги, що відносяться до  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  ( $1228, 1241, 1340, 1373, 1420, 1430$  та  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C-C-O}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{C-O-Ti}$ ,  $\text{Ti-O}$  ( $1057, 1088$  та  $1125 \text{ cm}^{-1}$ ) [117, 123],  $\text{C-H}$  ( $2670, 2820$  та  $2899 \text{ cm}^{-1}$ ), що вказує на зв'язок груп етиленгліколю з титаном. Смуги, що відносяться до  $\text{Ba-C-O}$  ( $1750 \text{ cm}^{-1}$ ) і  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $830, 860, 872, 891, 1373$  і  $1420 \text{ cm}^{-1}$ ) [124, 125] означають наявність  $\text{BaCO}_3$  у проміжній системі. Асиметричні коливання координованого карбоксилат-іону ( $1562$  та  $1585 \text{ cm}^{-1}$ ) та симетричні валентні коливання іонного карбоксилат-іону ( $1450$  та  $1490 \text{ cm}^{-1}$ ) [123], очевидно, вказують на різне розташування карбоксилат-іону, тобто всередині структури або на поверхні прекурсора, відповідно. Коливання  $\text{OH-зв'язку}$  ( $3300 \text{ cm}^{-1}$ ), що спостерігається для проміжного зразка, логічно очікувати в гліколятному комплексі [126]. Натомість,

зразок  $\text{BaTiO}_3$  показав коливання груп  $\text{OH}$ , зв'язаних  $\text{Ba}_{\text{vac}}$  ( $3350 \text{ cm}^{-1}$ ) [100].  $\text{Ti-O}$  у  $\text{BaTiO}_3$  та зв'язки  $\text{Ba-Ti-O}$  видно при  $540, 1420, 1430, 1450$  та  $1630 \text{ cm}^{-1}$  [127]. У зразку  $\text{BaTiO}_3$  зникли всі групи, пов'язані з етиленгліколем і карбонатом, а смуги октаедрів  $\text{Ba-Ti-O}$ ,  $\text{TiO}_6$ ,  $\text{Ti-O}$  ( $540\text{-}692 \text{ cm}^{-1}$ ) [124, 128–130] стають ширшими. Смуги при  $803, 1096, 1350, 1564, 1580, 2859$  і  $2934 \text{ cm}^{-1}$  відносяться до фонового зображення і не враховуються.

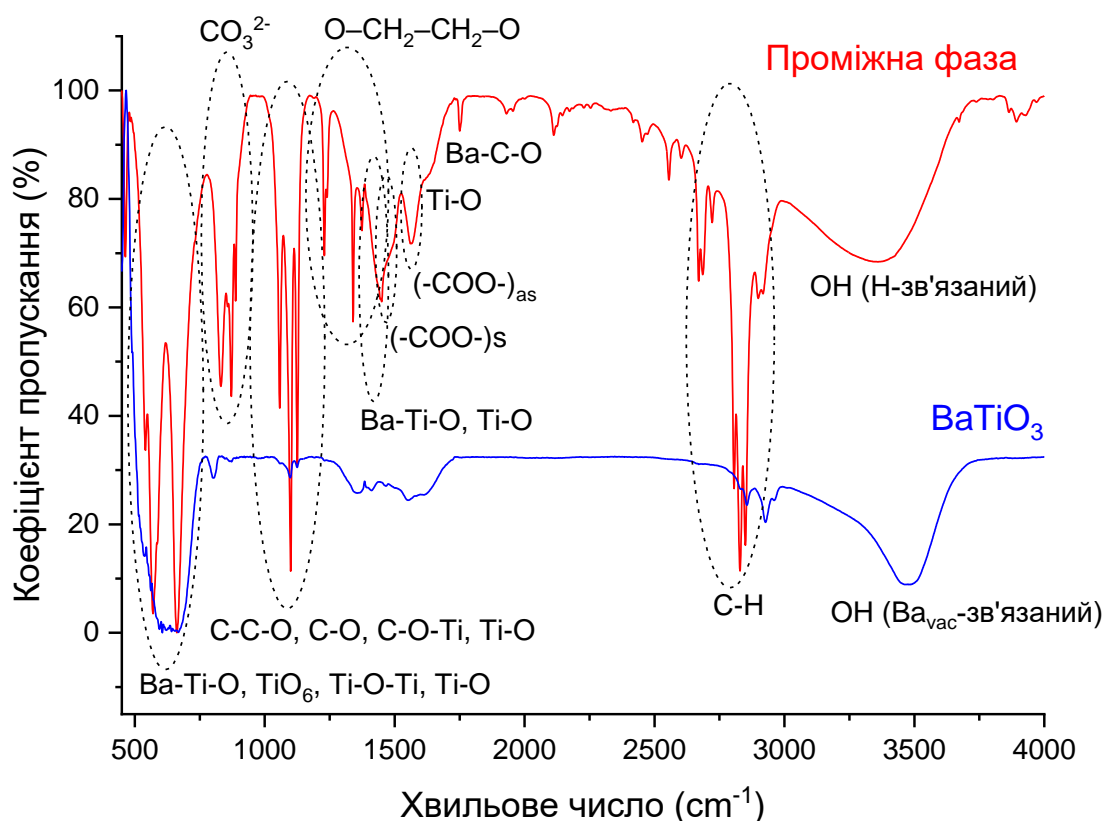


Рисунок 4.10 – ІЧ -спектри проміжної фази ( $S_R = 6$ ) та  $\text{BaTiO}_3$  ( $S_R = 29$ )

Розвиток морфології частинок для різних значень  $S_R$  показано на рис.4. 11. Як видно з рис. 4.11, за умови відсутності йонів  $\text{Ba}$  кристалізуються частинки  $\text{TiO}_2$  з розміром близько  $30 \text{ nm}$ . Однак, проміжні продукти, отримані при недостатньому перенасиченні, тобто  $S_R = 6 - 9$ , мають форму пластинки з товщиною  $40\text{-}60 \text{ nm}$ , шириною сторони  $800 \text{ nm}$ , довжиною сторони  $1500 \text{ nm}$ , та співвідношенням сторін  $1.5 - 1.7$ .



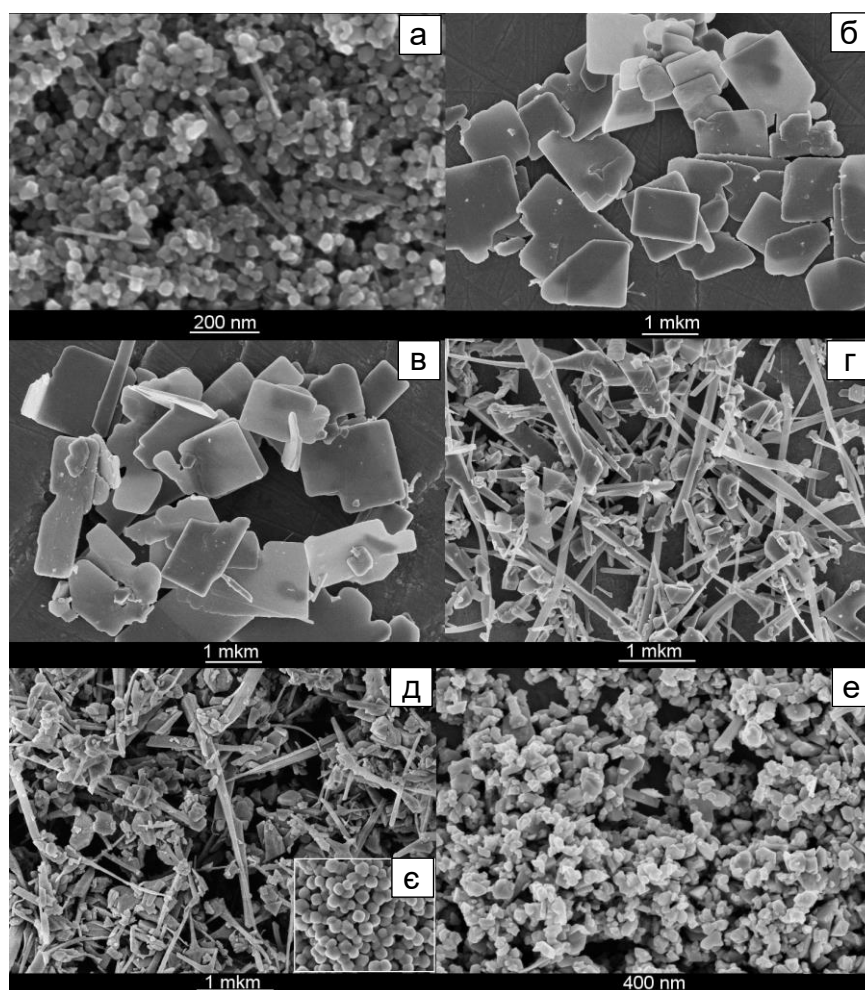


Рисунок 4.11 – СЕМ - мікрофотографії титанатів, синтезованих при відносному насиченні Ва ( $S_R$ ): 0 (а), 6 (б), 9 (в), 19 (г), 29 (д), 39 (е). Вставка (е) показує сферичну форму частинок  $BaTiO_3$ , отриманих при  $S_R = 29$  без використання  $EG[118]$

За достатньої швидкості осадження, тобто при  $S_R = 19-29$ , отримані зразки  $BaTiO_3$  представляють собою стрижні, де ширина та довжина зменшуються відповідно з 90 нм до 70 нм, та від 800 нм до 400 нм, відповідно, зі збільшенням насиченості від 19 до 29 (рис. 4.11 – 4.15, табл. 4.4). Варто зазначити, що ширина частинок еквівалентна довжині кристаліту, або в два рази більша за його ширину (рис. 4.9).

При подальшому збільшенні перенасичення до  $S_R = 39$  утворюються частинки неправильної форми з розміром 50 – 80 нм. Варто зазначити, що ширина та довжина частинок у діапазоні  $S_R$  19 – 39 показують обернено-

пропорційну лінійну залежність від перенасичення (рис. 4.12). Крім того, збільшення  $S_R$  з 19 до 29 супроводжується зменшенням лише розміру частинок, тоді як при  $S_R = 39$  розмір кристаліту також помірно зменшується з 40 до 28 нм.

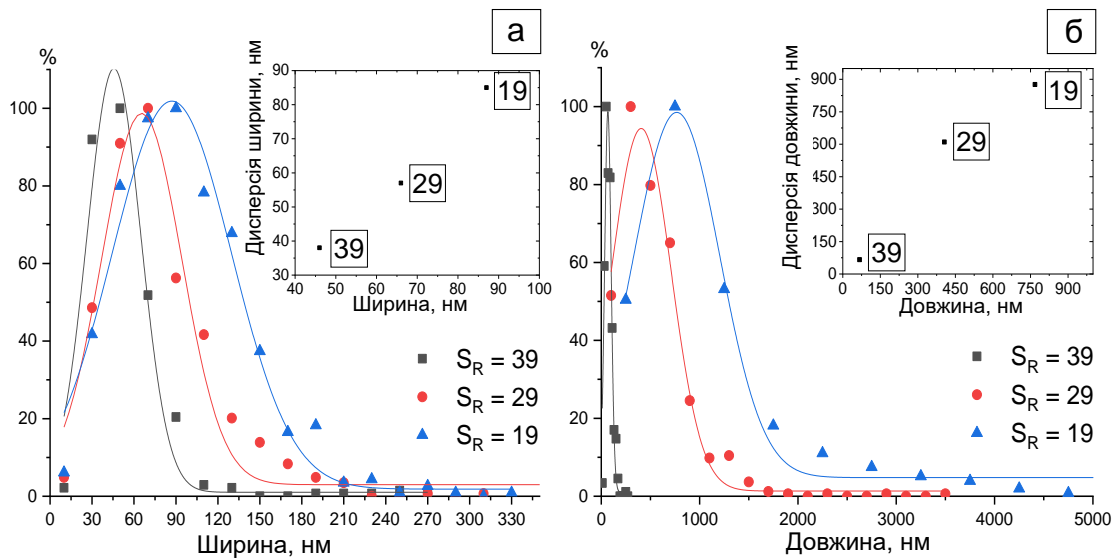


Рисунок 4.12 – Криві розподілу розмірів BaTiO<sub>3</sub>, синтезовані за різних концентрацій Ва на основі аналізу СЕМ: *a* – ширина, *б* – довжина. На вставці показано стандартне відхилення розподілу частинок за розміром (точки на вставці відповідають перенасиченню)

Розподіл за розміром природно звужується зі зменшенням розміру частинок. Зі зменшенням ширини частинок з 90 до 50 нм, дисперсія зменшується з 90 до 40 нм, тоді як при скороченні довжини з 800 до 80 нм дисперсія зменшується з 900 до 70 нм при  $S_R = 19 - 39$  (рис. 4.12). Більші частинки та ширший розподіл за розмірами за низької  $S_R$  можна пояснити процесом перекристалізації за низького перенасичення.

Наночастинки BaTiO<sub>3</sub>, отримані при  $S_R = 29$  без використання ЕГ, показують утворення сферичних частинок (рис. 4.11 *ε*). Морфологія стрижневих частинок ( $S_R = 19 - 39$ ) після термічної обробки при 1000 °С не змінюється (не показано).

Дані РФА та СЕМ зразків, отриманих при  $S_R = 29$ , показують, що ЕГ відповідає за утворення стержнеподібних частинок з тетрагональною

структурою (рис. 4.7 д, 4.11 д), тоді як без використання ЕГ частинки представляють неполярні сферичні наночастинки (рис. 4.7 є, 4.11 є). Це узгоджується з літературою [56, 99]. Однак дана роль ЕГ у селективному інгібуванні зростання кристалів ефективна лише у вузькому діапазоні перенасичення, що означає синергію термодинамічних та кінетичних умов у поведінці кристалізації. Перенасичення визначає рушійну силу зародження  $\text{BaTiO}_3$ , впливаючи на структуру та морфологію продукту.

Як правило, у сильнолужному розчині, розчинення  $\text{TiO}_2$  супроводжується утворенням шаруватого титанату з формулою  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  або  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [112, 114, 115, 131, 132]. Однак, у нашому випадку, коли ЕГ використовується, як поверхнево-активна речовина, при  $S_R = 6$  утворюється сполука на основі гліколяту. Це видно з рентгенограми (рис. 4.7 б) та ІЧ-спектрів (рис. 4.10), що узгоджується з даними Nishizawa та Katsubeliterature [117].. Утворення гліколяту може відбуватися внаслідок адсорбційного хелатування молекул ЕГ при високій концентрації ЕГ [95, 133], що діє як ліганд для утворення ланцюгоподібних координаційних комплексів з іонами металів [133, 134].

З отриманих результатів зрозуміло, що перетворення  $\text{TiO}_2$  у проміжну фазу у формі пластини та подальше перетворення у наностержні  $\text{BaTiO}_3$  здійснюється за допомогою переважно механізму *in-situ* (топотактичної трансформації або гетероепітаксialного росту). Очевидно, це пов'язано з кристалізацією двовимірної поверхні проміжних продуктів (рис. 4.7 б, рис. 4.11 б, в) та наслідуванням довжини попередника в кінцевих наностержнях  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 4.13, 4.14). Гетероепітаксialний шлях росту, типовий для трансформації  $\text{TiO}_2$  у сильнолужному розчині [71, 114, 131], особливо сприятливий у даних умовах, оскільки енергетичний бар'єр для зародження знижується через використання ЕГ, підвищеної температури синтезу (200 °C), а також утворення гладкої, суцільної та малодфектної поверхні прекурсуру (рис. 4.11 б, в).

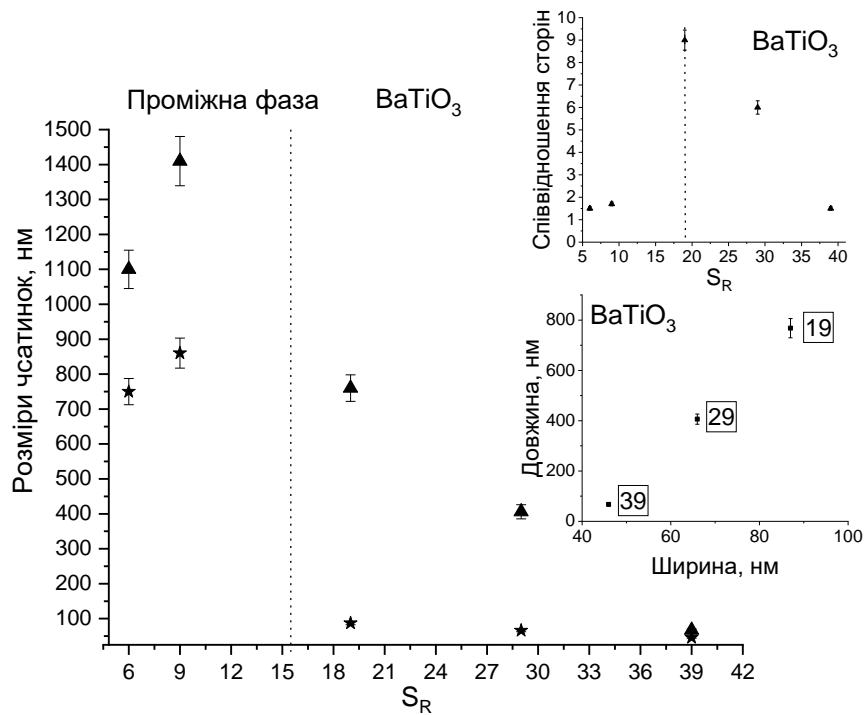


Рисунок 4.13 – Залежність розмірів зразків від  $S_R$ . Трикутники позначають довжину, а зірки - ширину. Верхня вставка показує залежність співвідношення сторін від перенасичення. Нижня вставка показує лінійну залежність значень ширини та довжини, де позначеннями є перенасичення [118]

Повна трансформація в однофазні наностержні  $\text{BaTiO}_3$  ( $S_R = 19$ ) була здійснена, можливо, через утворення тріщин та розщеплення пластин-попередників [135]. Це викликано домінуванням реакції розчинення-осадження (що сприятливо в умовах високих концентрацій реагентів [85]), а також збільшенням напруження та швидкості осадження, що запобігає перегрупуванню атомів на поверхні відповідно до орієнтації решітки прекурсору [136]. Це може пояснити поступову втрату форми стрижня при підвищенні пересичення з 9 до 39. При цьому форма частинок зазнає вкорочення від пластинчастої ( $S_R = 6 - 9$ ) до стрижневої ( $S_R = 19 - 29$ ), і нарешті, до нерегулярної ( $S_R = 39$ , рис. 4.11 е). Укорочення частинок із збільшенням деформації при підвищенні  $S_R$  від 19 до 39 (рис. 4.14), а також еквівалентні розміри безформених частинок ( $S_R = 39$ , табл. 4.4) та контрастної області стрижнів ( $S_R = 19$ ) може вказувати на розщеплення стрижнів  $\text{BaTiO}_3$  уздовж лефектних

границь, викликаних деформацією. Обернено пропорційну лінійну залежність розміру частинок  $\text{BaTiO}_3$  від перенасичення можна пояснити залежністю росту кристалів від швидкості формування зародків, тобто від кількості центрів зародкоутворення [137]. Формування більш стабільної, високо симетричної кубічної структури та збільшення деформації в безформенних частинках ( $S_R = 39$ ) може бути наслідком збільшення співвідношення  $\text{Ba}/\text{Ti}$  [106], а також розмірного ефекту [138–140] при досягненні критичного розміру частинок 50 нм.

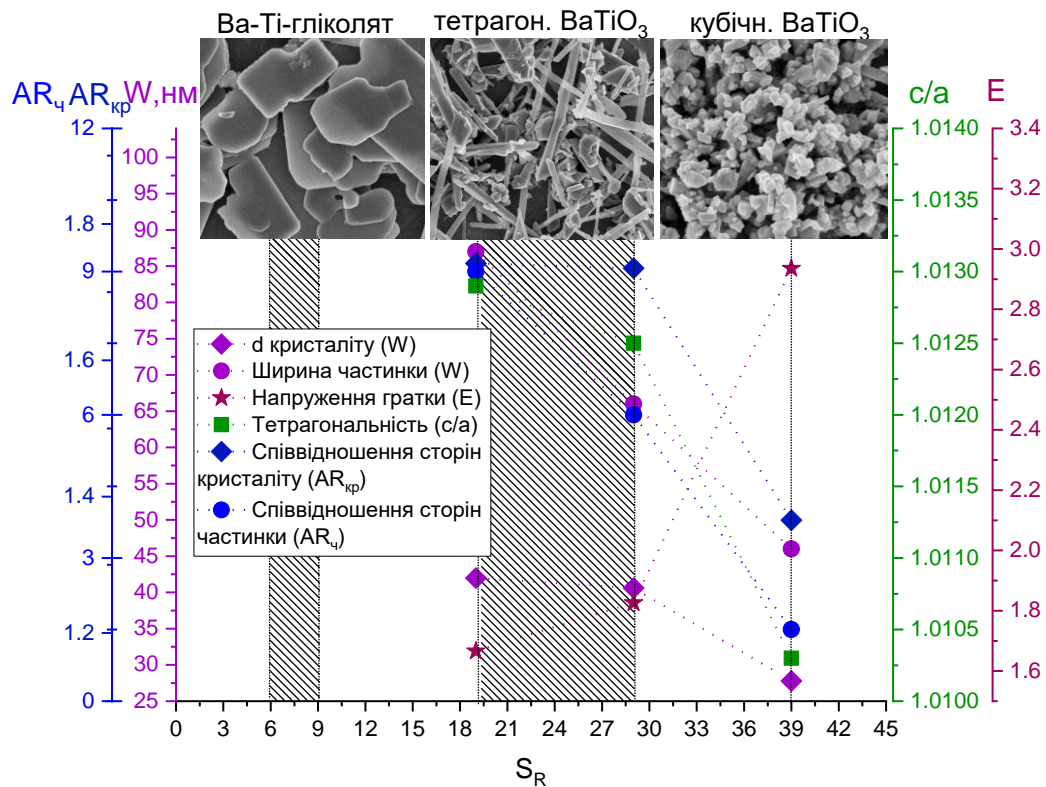


Рисунок 4.14 – Залежність характеристик наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  від значення  $S_R$ . Фіолетовим та синім кольором позначено ширину та співвідношення сторін кристаліту (◆) або частинки (●), відповідно. Червоні зірки зображують напруження, а зелені квадрати – тетрагональність [118]

Згідно з рентгенівською дифракцією, значення  $S_R = 19$  було оптимальним в однофазній області. За цієї умови було досягнуто повне перетворення на однофазні наностержні  $\text{BaTiO}_3$  з найвищою тетрагональністю ( $c/a = 1.013$ ), співвідношенням сторін ( $AR = 9$ ) та шириною частинок (90 нм). Збільшення  $S_R$

вище 19 показує різке зменшення лінійної залежності між розміром частинок та  $S_R$ , що вказує на типову поведінку росту кристалу. Критичний розмір частинок, досягнутий при найвищому  $S_R = 39$ , призводить до стиснення решітки до більш симетричної структури зі зменшенням анізотропного росту та утворенням частинок не правильної форми. Низьке пересичення може підтримувати умову високої відповідності решіток між продуктом  $BaTiO_3$  та проміжною фазою попередника. При цьому процес росту кристалу домінує над зародкоутворенням, що, у свою чергу, відповідає за збереження морфології, укрупнення частинок та більш широкий розподіл частинок за розміром.

В цілому, ці спостереження свідчать про значний вплив пересичення на швидкість осадження, як рушійної сили утворення наночастинок  $BaTiO_3$  і, очевидно, є визначальним для шляху кристалізації та структурно-морфологічних характеристик отриманих частинок. За допомогою представленої методики, яка передбачає використання добре кристалізованого попередника, успішний контроль морфології можна реалізувати в умовах найнижчого можливого перенасичення.

#### **4.4 Дослідження впливу тривалості гідротермальної обробки та кінетики процесу на розвиток структури $BaTiO_3$**

Розвиток структури та морфології  $BaTiO_3$  протягом гідротермального процесу зображений на рис. 4.15 – 4.17. Протягом першої години процесу спостерігається формування тонких пластинчастих структур на основі суміші гліколяту та  $BaTiO_3$  з товщиною, довжиною, та шириною частинок 14 нм, 870 нм, та 430 нм, відповідно. Формування гліколяту припущено на основі типового для гліколяту металів РФА шаблоні (див. попередній підрозділ), а також на основі ЕДС-аналізу зразку BT-TRP-BC-12, де відсоток Ti та Ba елементів складає 57 ат.% та 43 ат.%, відповідно (рис. 4.15). Формування пластинчастої конфігурації частинок BT-TRP-BC протягом перших 12 год реакції можна пояснити впливом йонів натрію, які забезпечують розрив Ti–O–Ti зв'язків з формуванням двовимірних структур на основі ланцюгів Ti-октаедрів.

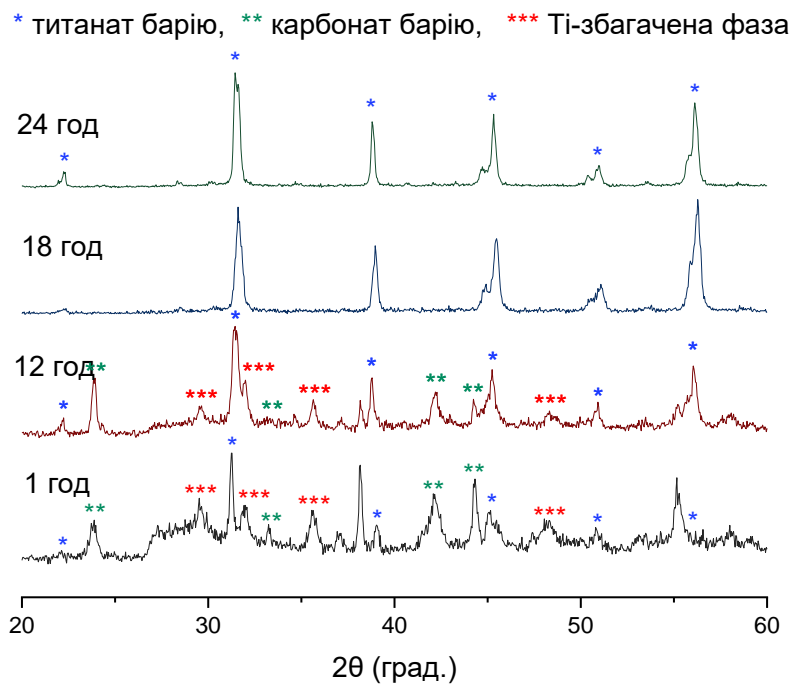


Рисунок 4.15 – Рентгенограма титанату, отриманого за різної тривалості гідротермальної обробки

Протягом наступних 11 год частка  $\text{BaTiO}_3$  зростає (BT-TRP-BC-12). При цьому ширина та довжина пластин зменшуються втричі (рис. 4.16 – 4.17), що можна пояснити розчиненням прекурсору та формування  $\text{BaTiO}_3$ .

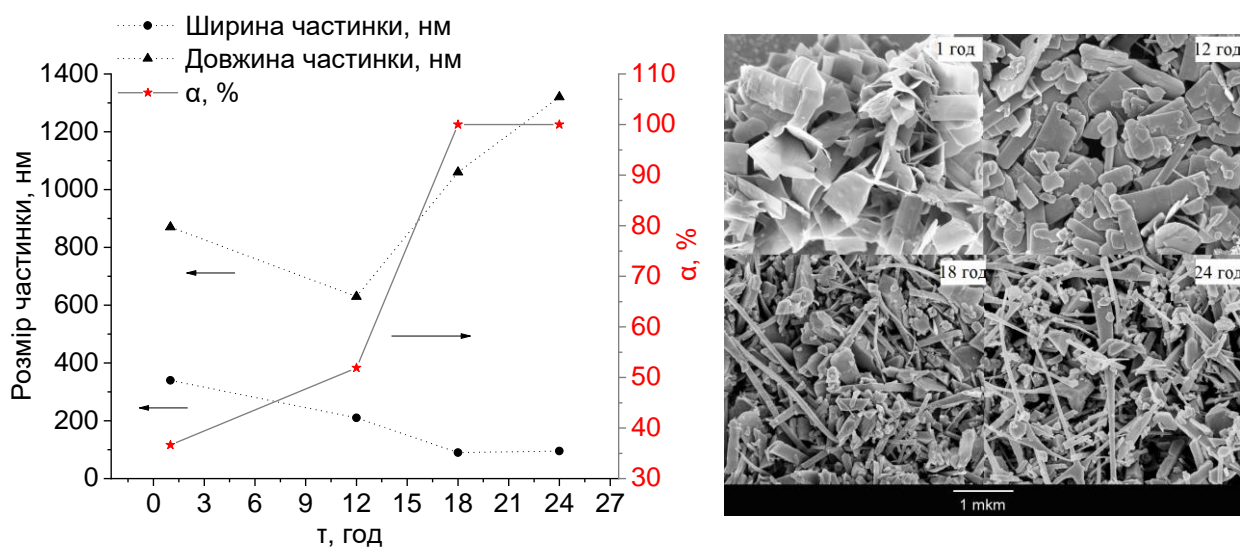


Рисунок 4.16 – СЕМ зображення та кінетика формування стержнів  $\text{BaTiO}_3$  протягом різної тривалості гідротермального синтезу

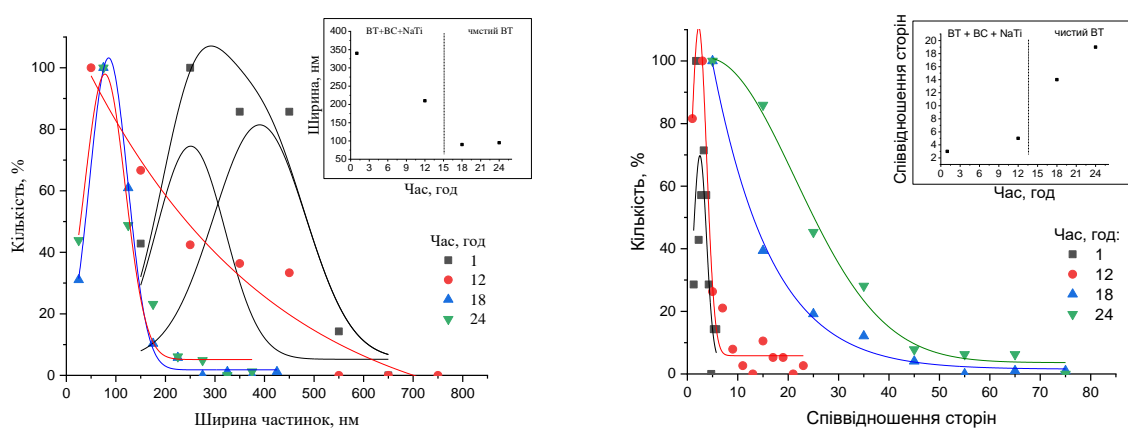


Рисунок 4.17 – Розподіл частинок, отриманих протягом різної тривалості гідротермального синтезу, за розмірами на основі даних СЕМ

При подальшій гідротермальній обробці до 18 год ширина частинок вдвічі зменшується, в той час як довжина – вдвічі збільшується, що свідчить про еквівалентну швидкість процесів розчинення та осадження.

Різде зменшення ширини двовимірних частинок BT-TRP-BC-12 з одночасним збільшенням довжини в процесі перетворення в однорозмірні частинки  $\text{BaTiO}_3$ -18 можна пояснити різним чином. З одного боку, це може відбуватися внаслідок розщеплення пластинчастої структури BT-TRP-BC-12 на одновимірні структури  $\text{BaTiO}_3$  в результаті процесу повного обміну йонів Ba з йонами Na і порушення зв'язку між ланцюгами октаедрів з повним перетворенням у  $\text{BaTiO}_3$  і стабілізацією структури. З іншого боку, даний процес можна пояснити відмінністю хімічних потенціалів поверхонь різних сторін внаслідок впливу молекул EG, що спричиняє різну швидкість та характер процесу розчинення-осадження на різних сторонах пластинчастих BT-TRP-BC-12 та призводить до формування  $\text{BaTiO}_3$  переважно в області поверхні певної сторони

Після 18 год гідротермальної обробки процеси розчинення прекурсору припиняються, що підтверджується повнотою формування монофази  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 4.15) та сталістю величини ширини отриманих зразків (рис. 4.17). Частинки представляють собою стержні з тетрагональною структурою. При подальшому процесу кристалізації до 24 год, довжина зразків збільшується вдвічі, що



пояснюється анізотропним ростом та рекристалізацією  $\text{BaTiO}_3$  з метою зниження потенціалу і стабілізації системи, що призводить до вдосконалення кристалічної решітки, з одного боку, та анізотропного росту (внаслідок дії ПАР), - з іншого боку.

Показано, що процес розчинення латеральної частини кристалу прекурсору та зародкоутворення  $\text{BaTiO}_3$  домінують в перші 12 год синтезу і завершуються після 18 год гідротемальної обробки, в той час, як процеси росту кристалу інтенсифікуються після 12 год і переважають після 18 год синтезу (рис. 4.16).

Інтенсифікація дифузійних процесів та прискорення масообміну за рахунок перемішування дозволяє отримати  $\text{BaTiO}_3$  в чотири рази швидше (за 4 год), однак, при цьому знижується градієнт концентрації, необхідний для анізотропного росту, що призводить до формування не полярних частинок не визначеної форми. Варто відзначити, що підвищення швидкості перемішування вище 200 об/хв або тривалості процесу вище 4 год майже не впливають на розміри частинок та їх розподіл за розмірами (рис. 4.18 – 4.20).

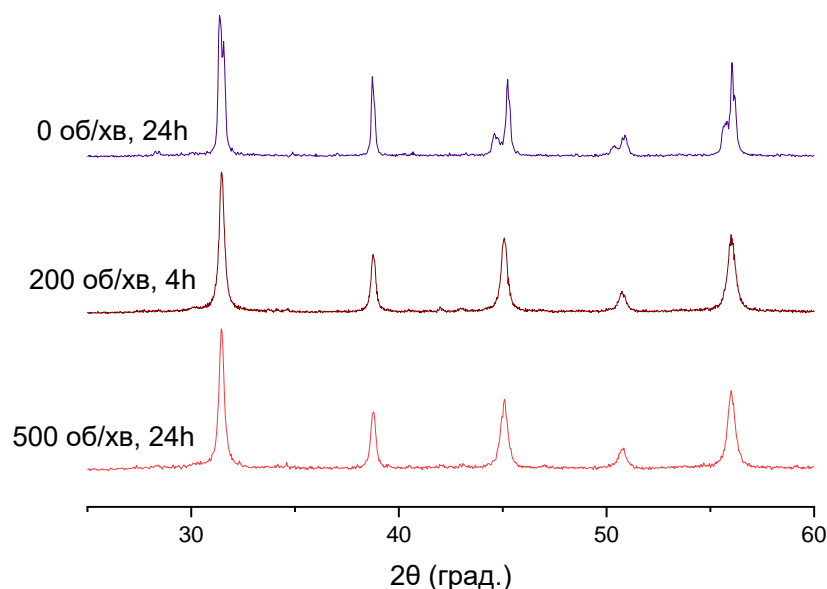


Рисунок 4.18 – Рентгенограма титанату, отриманого за різного режиму перемішування

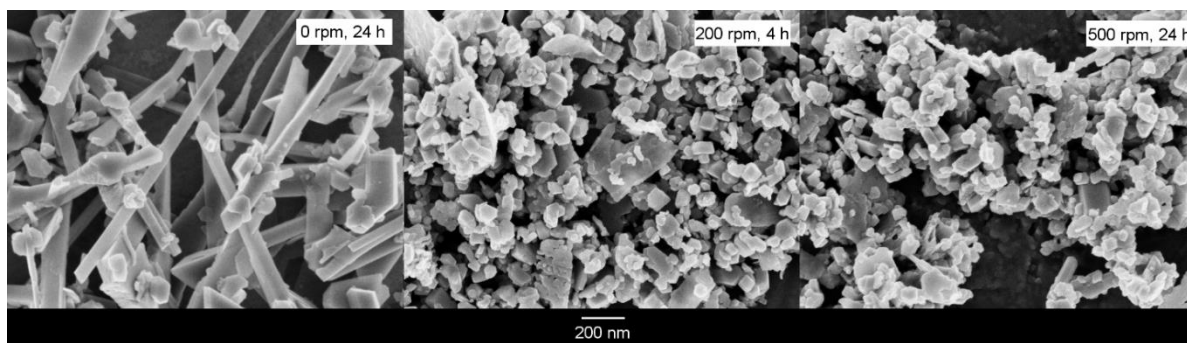


Рисунок 4.19 – СЕМ зображення титанату, отриманого за різного режиму перемішування

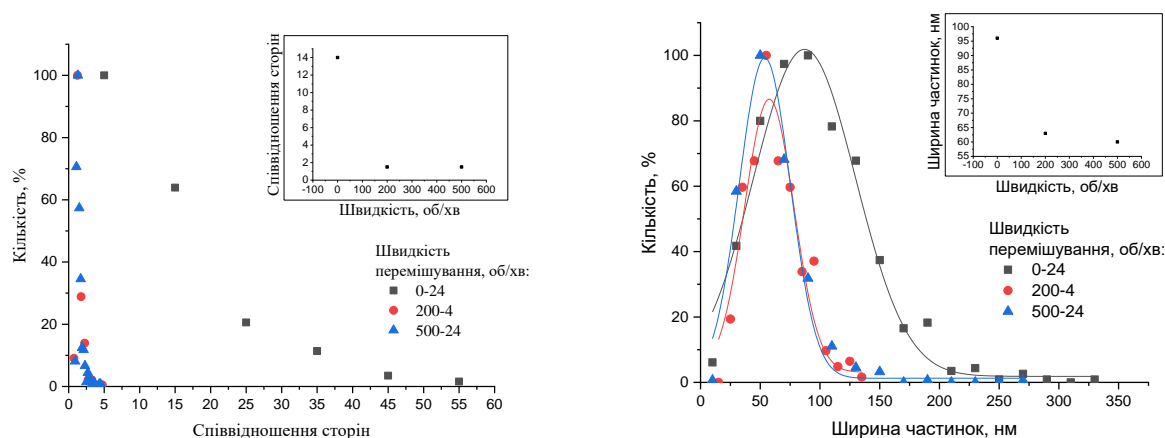


Рисунок 4.20 – Розподіл частинок за розмірами для титанату, отриманого за різного режиму перемішування

#### 4.5 Дослідження впливу природи та концентрації реагенту за умови різних Na/Ba та пересичення на розвиток структури BaTiO<sub>3</sub>

Оскільки розчинність реагенту визначає реакційну здатність речовини, розчинність джерела титану також впливатиме на кінетику реакції (табл. 4.1). Як показано з огляду літератури, збільшення розчинності Ti-прекурсорів призводить до збільшення швидкості процесу конденсації та поліпшення процесу кристалізації. Це дозволяє отримати вищий вихід продукту (до 99.9%) та утворення дрібніших частинок. Таким чином, для повноти реакції замість TiO<sub>2</sub> краще використовувати розчинні прекурсоры, такі, як Ti(OH)<sub>4</sub> і TiOCl<sub>2</sub>.

Присутність іонів Cl<sup>-</sup> (наприклад, від TiOCl<sub>2</sub>) сприяє кристалізації та водночас пригнічує ріст кристалів, що призводить до зменшення розміру

частинок. З одного боку, зменшення розміру частинок призводить до формування кубічної структури внаслідок розмірного ефекту. З іншого боку, йони  $\text{Cl}^-$  покращують кристалізацію та сприяють формуванню тетрагональної структури внаслідок уповільнення дифузії  $\text{Ba}$  в присутності  $\text{Cl}^-$ . Однак, дані літератури щодо впливу йонів хлору досить суперечливі та потребують подальшого дослідження. Тому в даній роботі як вихідні реагенти використовували  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiOCl}_2$  з метою дослідження впливу типу реагенту на морфологію отриманого нанопорошку.

Згідно з даними рентгенівської дифракції, виявлено рефлекси тетрагональної фази нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$ , отриманого як з  $\text{TiO}_2$ , так і з  $\text{TiOCl}_2$  за умови перенасичення йонами  $\text{Ba}^{2+}$  19 – 29. Однак, величина  $c/a$  зразків, отриманих з  $\text{TiOCl}_2$  нижча і складає 1.012, в порівнянні зі зразками, отриманих з використанням  $\text{TiO}_2$ , де  $c/a$  становить 1.013 (рис. 4.21).

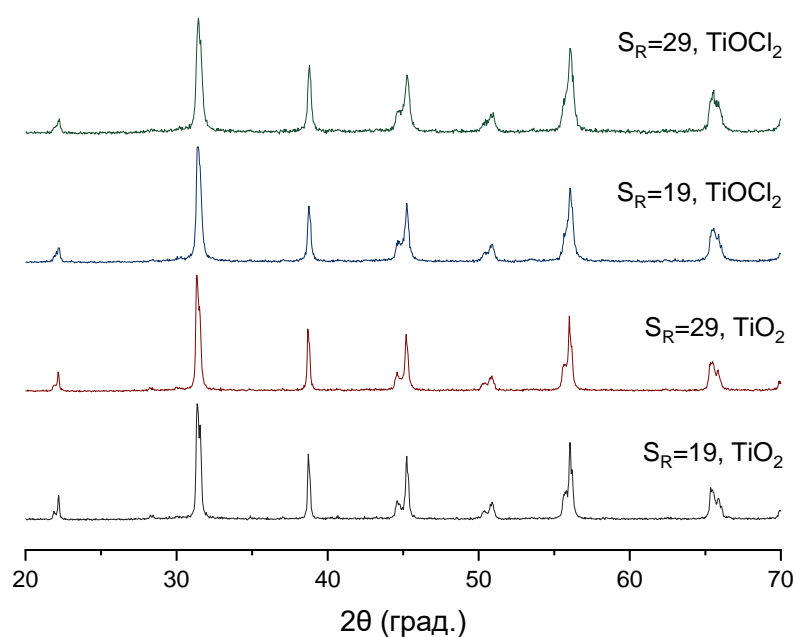


Рисунок 4.21 – Рентгенограма нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$ , синтезованого за умови використання  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiOCl}_2$  як вихідних реагентів за умови перенасичення 19 – 29

З одного боку, це можна пояснити зменшенням розміру частинок у випадку використання першого реагенту, що супроводжується зростанням кількості поверхневих атомів і напружень решітки, призводячи до обмеження

руху  $Ti^{4+}$  в центрі октаедру і зниженню тетрагональності. З іншого боку, причиною зменшення тетрагональності може бути зниження кількості ОН-груп в присутності іонів  $Cl^-$ . Подібна поведінка може спостерігатися у випадку використання  $BaCl_2$  замість  $Ba(OH)_2$ .

Згідно з аналізом СЕМ (рис. 4.22, табл. 4.5), наночастинки  $BaTiO_3$ , отримані з  $TiOCl_2$  (рис.4.22 в, з), мають майже вдвічі меншу ширину (50 нм на противагу 90 нм), з одного боку, і вдвічі більше співвідношення сторін (20 на противагу 12), з іншого боку, в порівнянні з частинками, отриманими з  $TiO_2$  (рис.4.22 а, б). Це логічно очікувати завдяки більшій розчинності та реакційній здатності попередника  $TiOCl_2$ , а також швидкості кристалізації завдяки присутності іонів  $Cl^-$ . Це може пояснити меншу залежність довжини частинок від концентрації у випадку  $TiOCl_2$  внаслідок кращої гомогенності росту кристалів.

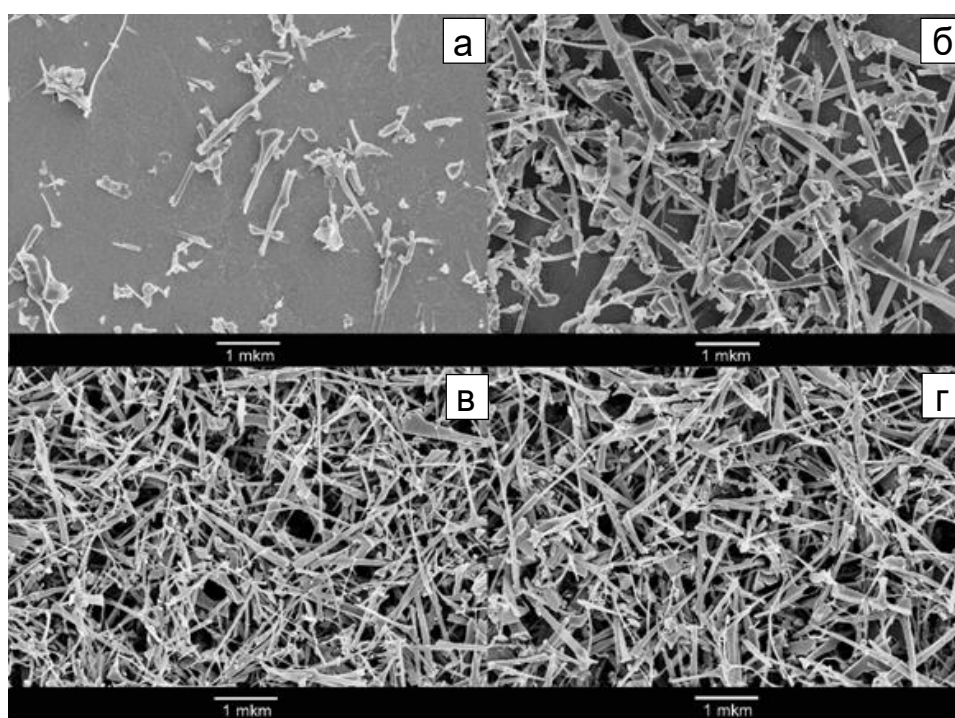


Рисунок 4.22 – СЕМ зразків, отриманих з:  $TiO_2$  при перенасиченні 29 (а) та 19 (б);  $TiOCl_2$  нижче перенасичення 29 (в) і 19 (г)

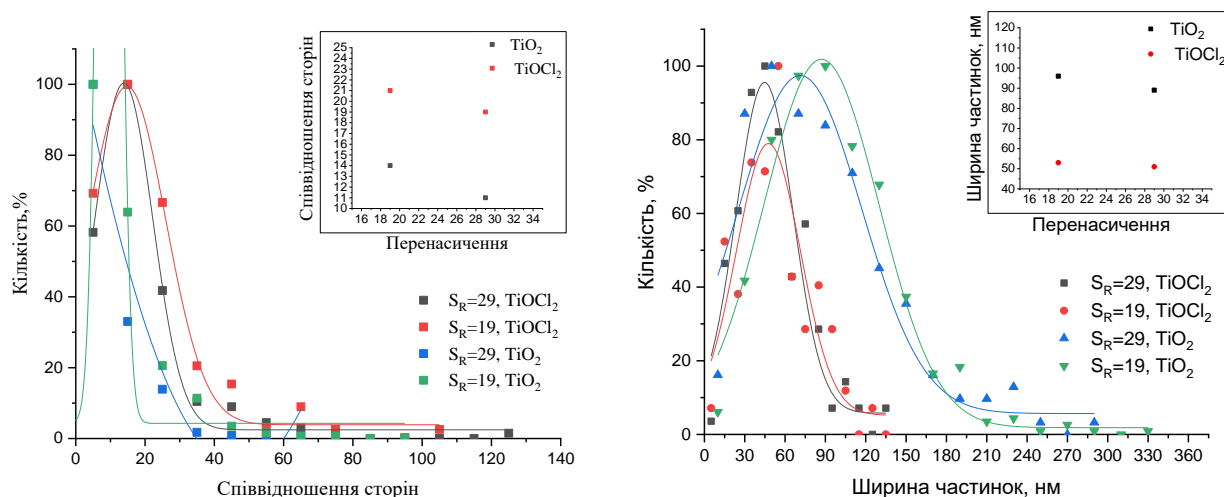


Рисунок 4.23 – Криві розподілу частинок за розмірами нанопорошку  $BaTiO_3$ , отриманого за умови використання різного джерела  $Ti$  та відносного перенасичення (побудовано на основі аналізу даних СЕМ)

При низькому  $Na/Ba$ , тобто 1 – 5 (за умови використання  $TiO_2$  в якості вихідного реагенту), формується пластинчаста проміжна сполука, яка при  $Na/Ba = 33$  зазнає повного перетворення в  $BaTiO_3$  (рис. 4.24, 4.25). За умови використання  $TiOCl_2$  в якості вихідного реагенту, при  $Na/Ba = 10$  формується монофаза  $BaTiO_3$  з нецентрисиметричною структурою, яка зберігається при подальшому підвищенню  $Na/Ba$  до 33.

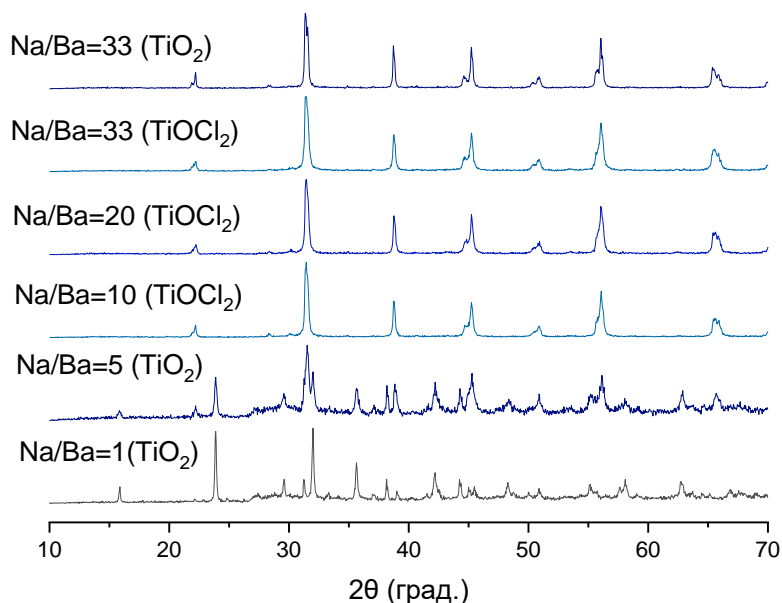


Рисунок 4.24 – Рентгенограма нанопорошку  $BaTiO_3$ , синтезованого за умови різного співвідношення  $Na/Ba$  для різних прекурсорів титану

Однак, частинки зменшуються (і їх розподіл за розмірами звужується) з підвищенням Na/Ba з 10 до 20-33 (рис. 4.25, 4.26).

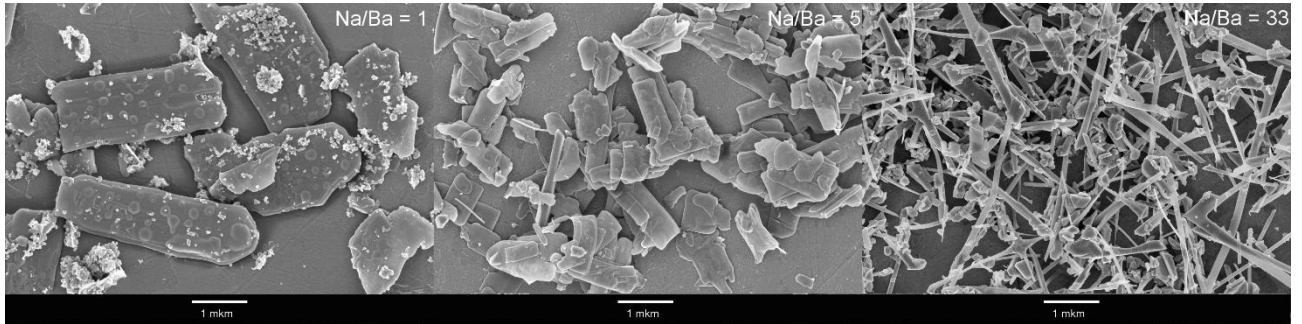


Рисунок 4.25 – СЕМ-зображення нанопорошку BaTiO<sub>3</sub>, синтезованого за умови різного співвідношення Na/Ba для різних прекурсорів титану

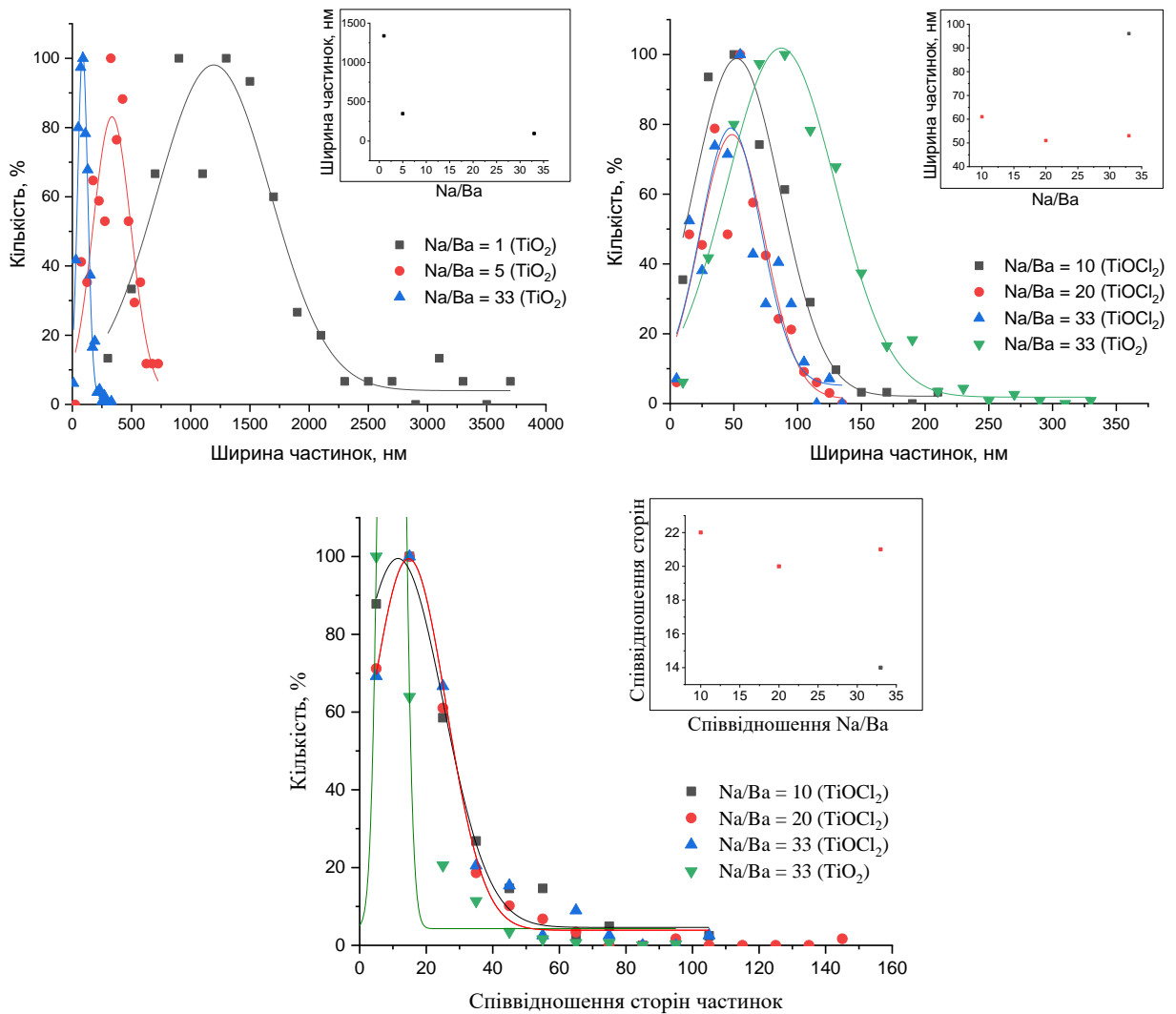


Рисунок 4.26 – Розподіл частинок за розмірами для нанопорошку BaTiO<sub>3</sub>, синтезованого за умови різного співвідношення Na/Ba для різних прекурсорів титану

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 ( $AR=20$ ) стрижнів (табл. 4.5). Це можна пояснити використанням високореактивного реагенту  $\text{TiOCl}_2$ , що забезпечує стабільність йонів  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  та обумовлює високу швидкість розчинення, з одного боку, та покращену кристалізацію та формування дрібніших частинок внаслідок внесення  $\text{Cl}$ -йонів з іншого боку. Визначено, що для достатньої швидкості надходження йонів  $\text{Ba}^{2+}$  в зону реакції для формування стрижней  $\text{BaTiO}_3$ , співвідношення  $\text{Na/Ba} = 10$ . Звуження стрижней та стабільність їх довжини за умови підвищення  $\text{Na/Ba}$  з 10 до 20 – 33 вказує на вплив йонів натрію на переважно процеси зародкоутворення.

Таблиця 4. 5 – Характеристика отриманого нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$

Джерело Ti	$S_R$	ПАР, %	W, нм	L, нм	AR	c/a	Структ.	Форма частинки
$\text{TiO}_2$	29	0	140	140	1	-	куб.	сфери
$\text{TiO}_2$	19	2 ЕГ	50	50	1	-	куб.	фасет.сфери
$\text{TiO}_2$	19	6 ЕГ	125	190	2	-	тетраг.	гексаг.+стержні
$\text{TiO}_2$	19	3 ПЕТ	40	40	1	-	куб.	злиті сфери
$\text{TiO}_2$	19	11 ПЕТ	30	30	1	-	куб.	злиті сфери
$\text{TiO}_2$	39	10 ЕГ	50	70	2	1.010	куб.	гексаг.+стержні
$\text{TiO}_2$	29	10 ЕГ	70	400	6	1.013	тетраг.	стержні
$\text{TiO}_2$	19	10 ЕГ	90	800	9	1.013	тетраг.	стержні
$\text{TiOCl}_2$	29	10 ЕГ	50	800	19	1.012	тетраг.	стержні
$\text{TiOCl}_2$	19	10 ЕГ	50	900	21	1.012	тетраг.	стержні

Використовуючи  $\text{KOH}$  замість  $\text{NaOH}$  можна отримати пластини на основі  $\text{BaTiO}_3$ . Показано, що ЕГ не утворює сполук з  $\text{TiO}_2$ , в той час як з  $\text{Ba}$  формує анізотропні пластини (рис. 4.27, 4.28). Це вказує на роль гліколяту барію в якості шаблону, як рушійної сили для анізотропного росту  $\text{BaTiO}_3$ .

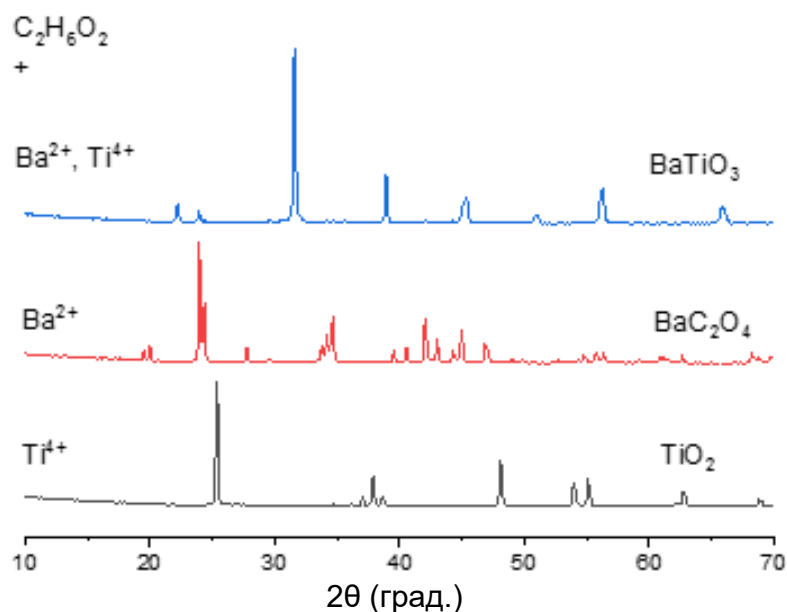


Рисунок 4.27 – Рентгенограма  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , отриманих за участі КОН

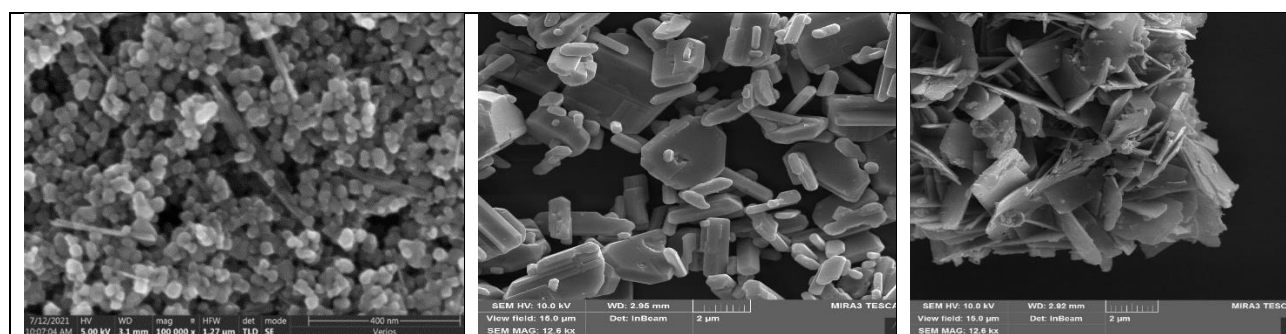


Рисунок 4.28 – СЕМ-зображення  $\text{TiO}_2$  (зліва),  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  (по центру),  $\text{BaTiO}_3$  (зправа), отриманих за участі КОН

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

Стрижнеподібні структури  $\text{BaTiO}_3$ , отримані в даній роботі за умови  $S_R = 19 - 29$  та використання  $\text{TiOCl}_2$  або  $\text{TiO}_2$  як вихідних реагентів, демонструють вищі значення  $c/a$  (1.012 або 1.013), менші значення ширини (50 або 70 – 90 нм), відносно вузький розподіл за розмірами, та відносно високе значення співвідношення сторін (19 – 21 або 6 – 9) в порівнянні з аналогами (табл. 4.6).



Таблиця 4.6 – Порівняльна характеристика отриманого  $\text{BaTiO}_3$  з аналогами

Параметр	$\text{TiOCl}_2/\text{TiO}_2, \text{BaCl}_2$	$\text{TiOCl}_2, \text{BaCl}_2$	$\text{TiO}_2, \text{Ba(OH)}_2$	$\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4, \text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4, \text{Ba(OH)}_2$	$\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4, \text{Ba(OH)}_2$
Діаметр. нм	50/ 70-90	5-50	50-300	10-100	50-110
Довжина. мкм	>0.9/ >0.8	0.05-0.2	>1.3	>2	>1.5
Співвідношення сторін	>21/ >9	3-10	>7	>25	>17
Тетрагональність	1.012/ 1.013	1.01	1.007	-	1.004

#### 4.6 Дослідження структури стержнів $\text{BaTiO}_3$

Трансмісійна електронна мікроскопія стержнеподібного кристалу ( $S_R = 19$ ) (рис. 4.29 *a*) показує чітко визначене розташування атомів без ознак дефектів, і разом із зображенням FFT (рис. 4.29 *б*) вказує на монокристалічну природу матеріалу. Області різного контрасту (рис. 4.29 *a*) можна віднести до мультидоменної структури монокристалу  $\text{BaTiO}_3$ . Однак, оскільки ми не помітили розщеплення на дифракційній картині і не виявили жодних інших площинних дефектів за допомогою мікроскопії високої роздільної здатності, більш ймовірно, що контраст виникає через дефекти, пов'язані з деформацією. Останнє також може пояснити розмір області когерентного розсіювання, розрахованого з даних рентгенографії (рис. 4.9, табл. 4.4). Області ґратки (рис. 4.30 *в*) відповідають міжпланарним відстаням 0.27 нм, 0.33 нм, та 0.4 нм, які відповідають міжпланарним відстанням площин  $\text{BaTiO}_3$  (111), (110), та (001), відповідно. Це узгоджується з напрямком росту, розрахованим за найсильнішими рентгенівськими відбиттями (рис. 4.7) та графіками Уільямсона-Холла (рис. 4.8).

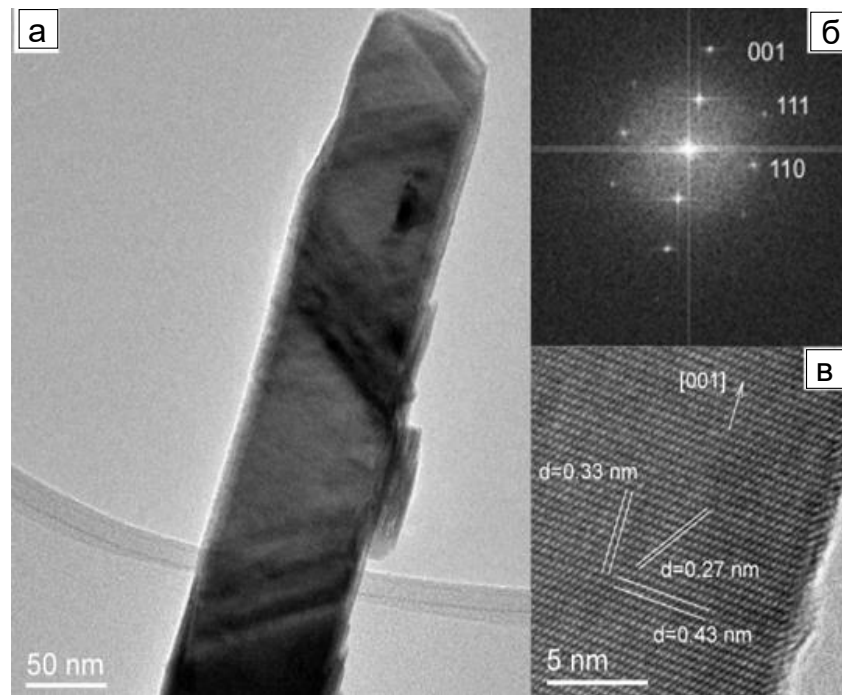


Рисунок 4.29 – ТЕМ-зображення стержнеподібних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , отриманих при  $S_R = 19$ : ВРТЕМ (а, б), шаблон САЕД (в)[118]

ПЕСЕМ (рис. 4.30) показав контраст, який добре узгоджується з даними ТЕМ (рис. 4.29) та ПСМ (рис.4.31). Однак відсутність чітких границь на зображенні ПСМ (рис.4.31), які б представляли доменні стінки, вказує на те, що причиною контрасту може бути бандажування внаслідок напружень, а не формування доменів.

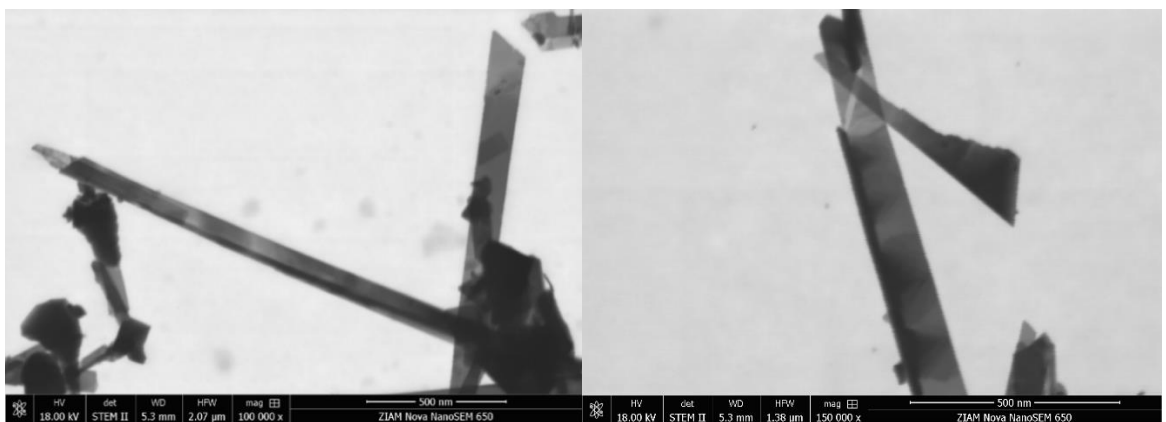


Рисунок 4.30 – Результати скануючої мікроскопії високої роздільної здатності (ПЕСЕМ) стержнеподібного зразка  $\text{BaTiO}_3$

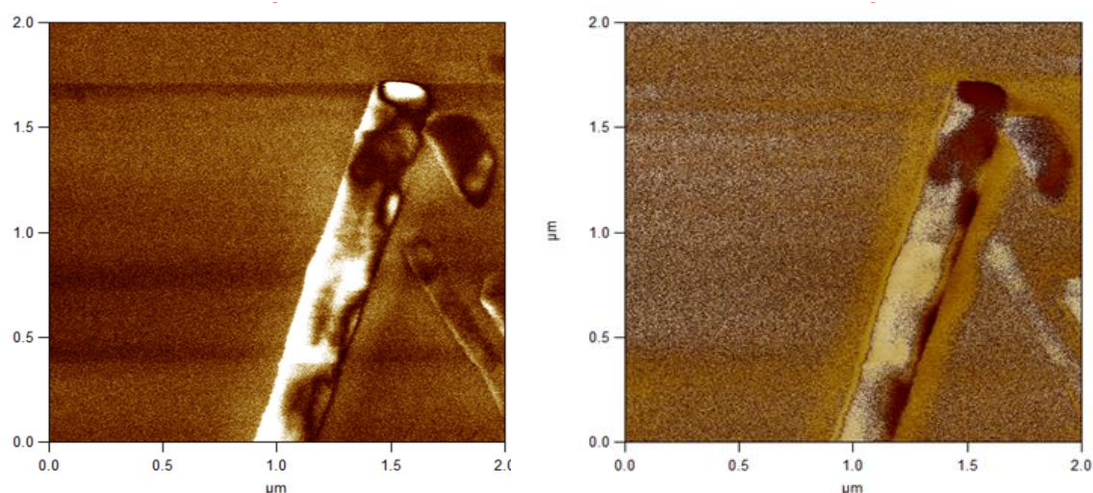


Рисунок 4.31 – Результати п'єзо силової мікроскопії (ПСМ) стержнеподібного зразка  $\text{BaTiO}_3$

Середня дезорієнтація кристалів становить не більше 3 град. (рис. 4.32), що свідчить про високоорієнтований ріст кристалу. Градієнт дезорієнтації показує максимум (8 – 15 град./мкм) з однієї сторони частинки, в той час, як на іншій має стабільний характер та низькі значення (середній градієнт дезорієнтації менше 3 град./мкм). Це пов'язано з уширенням частинки на початку її росту до встановлення рівномірного росту кристалу.

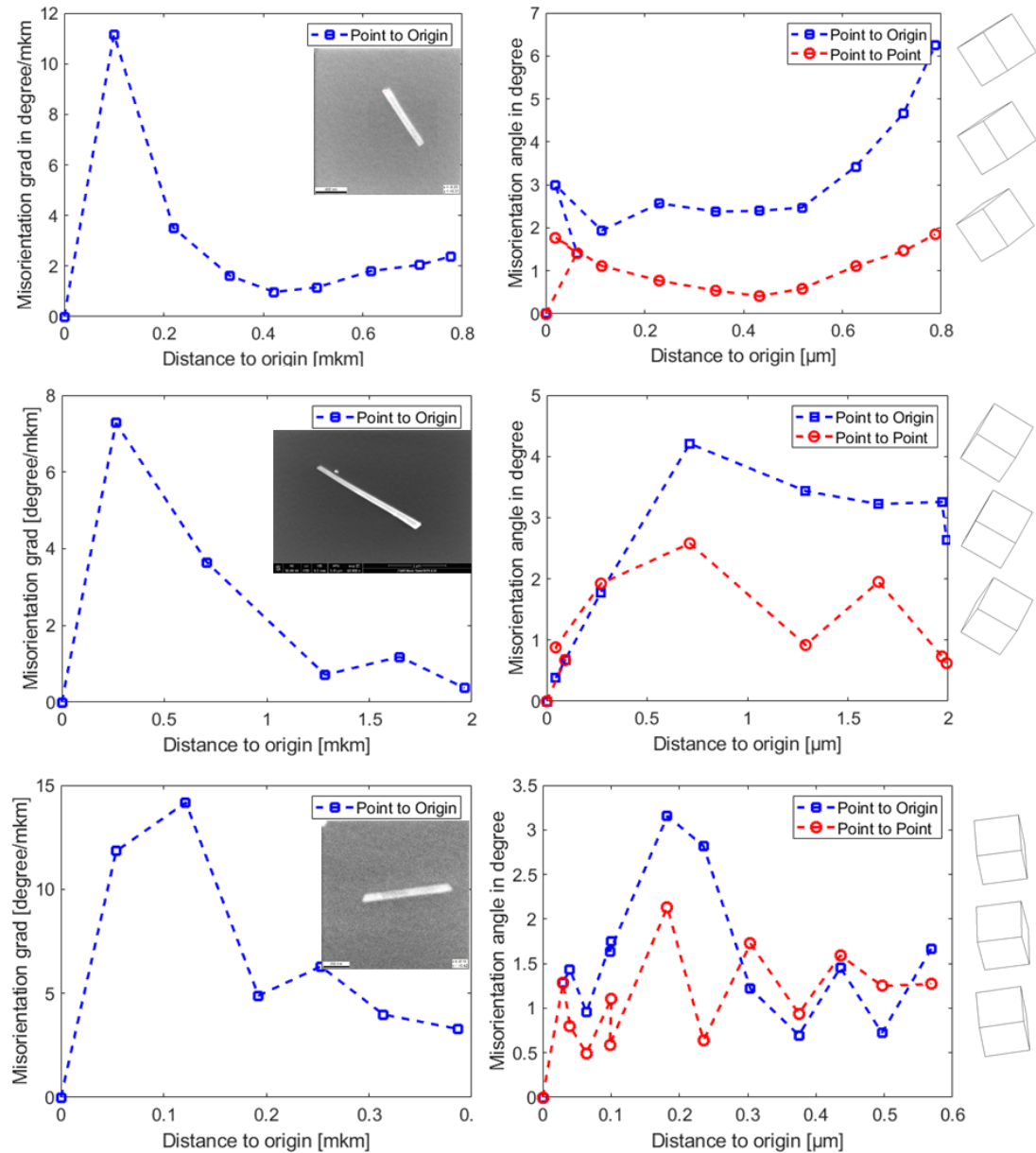


Рисунок 4.32 – Дезорієнтація та градієнт дезорієнтації кристалів в наностержнях  $\text{BaTiO}_3$

Карта поляризації, зроблена на основі даних ТЕМ, показала поділ частинки на 2 області: нижню та верхню (рис. 4.33). Області з різною величиною поляризації у верхній частині кристалу можуть свідчити про формування доменів.

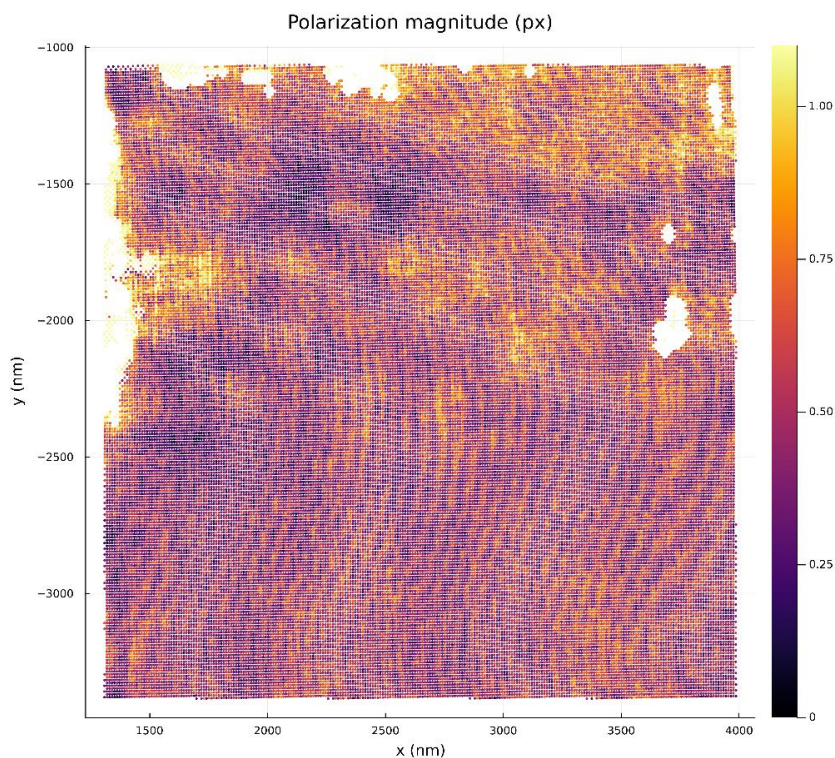


Рисунок 4.33 – Карта поляризації

#### 4.7 Особливості формування структури $\text{BaTiO}_3$

Можливий механізм кристалізації стержнеподібних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  в гідротермальних умовах можна проілюструвати за допомогою схеми (рис.4.34). Домінування топотактичного перетворення при низькому пересиченні ( $S_R = 6 - 9$ ) діє на ранній стадії утворення  $\text{BaTiO}_3$ , тоді як після повного перетворення в монофазу  $\text{BaTiO}_3$  при  $S_R = 19$  реакція розчинення-осадження стає домінуючою, демонструючи лінійну залежність розміру частинок від перенасичення.

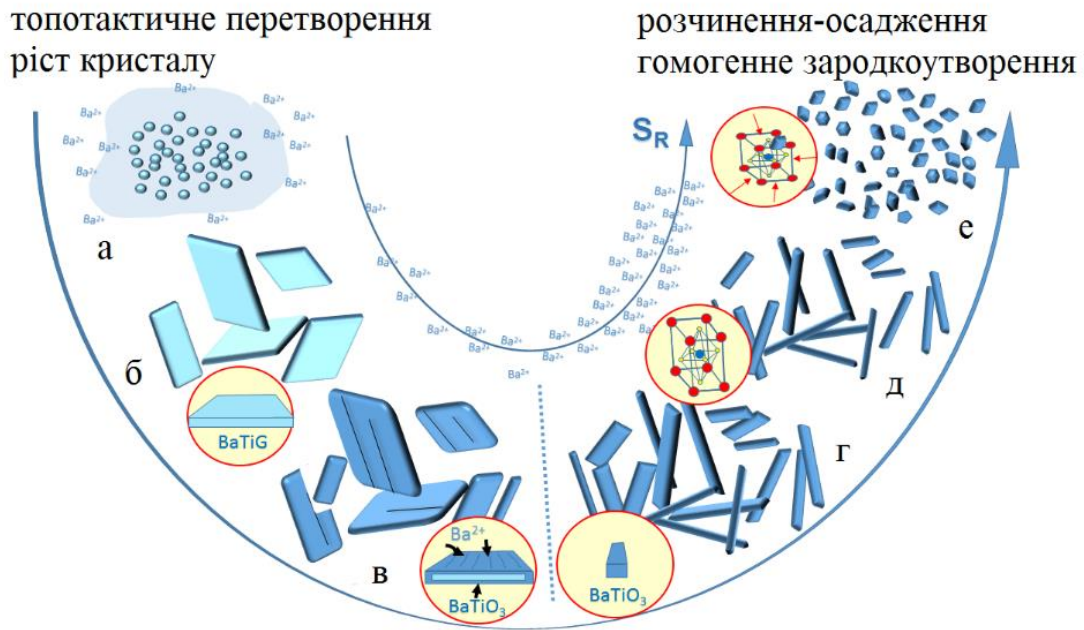


Рисунок 4.34 – Ілюстративна схема механізму кристалізації  $\text{BaTiO}_3$  при різних перенасиченнях: кристалізація проміжної фази ( $\beta$ ) з вихідного  $\text{TiO}_2$  ( $\alpha$ ), часткове перетворення проміжної фази в  $\text{BaTiO}_3$  ( $\epsilon$ ), утворення однофазних наностержнів  $\text{BaTiO}_3$  ( $\zeta$ ), подальше вкорочення частинки ( $\delta$ ) і утворення неполярної частинки неправильної форми ( $\epsilon$ )

Показано, що ЕГ формує одновимірну структуру з йонами  $\text{Ba}^{2+}$ , в той час як з йонами  $\text{Ti}$  не утворює сполук. Припущено, що формування одновимірного перовскіту на основі йонів  $\text{Ti}^{4+}$  та  $\text{Ba}^{2+}$  в умовах перенасичення йонами  $\text{Ba}^{2+}$  відбувається через надходження достатньої кількості йонів  $\text{Ba}^{2+}$  для йонно-обмінного процесу та формування  $\text{BaTiO}_3$ , а також збільшення фракції гліколяту барію, що обумовлює рушійну силу для анізотропного росту.

Показано, що отримання одновимірних монокристалів  $\text{BaTiO}_3$  замість традиційних мезокристалів можливе, коли анізотропним шаблоном для топомічної реакції виступає гліколят барію замість типового шаруватого титанату  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ .

У випадку термічного розкладу гідротермально отриманого двовимірного прекурсору на основі органічної матриці з його трансформацією в мезокристал  $\text{BaTiO}_3$ , на відміну від традиційного методу кристалізації (коли конкурують

процеси топохімічного перетворення на-місці та процеси розчинення-осадження), може також реалізуватися механізм топохімічного перетворення мезокристалів, де самоорганізація молекул відбувається під дією сил молекул розчинника/ ПАР. Механізм, за яким відбувається впорядкування нанокристалів, може бути оснований на енергетично вигідному формуванні контакту між частинками, або організованому русі молекул та частинок за рахунок органічної матриці в процесі вивільнення молекул органіки в умовах нагрівання.

Перетворення гідротермально отриманого прекурсору в мезокристал термічною обробкою дозволяє регулювати розміри зерен полікристалу, і, потенційно, властивості отриманого продукту.

Розчинник визначає термодинаміку та кінетику зародкоутворення за рахунок зміни швидкості осадження. Варіюючи концентрацію та природу розчинника, можна регулювати розміри, форму та фазовий склад продукту. Використовуючи розчинник з меншою діелектричною проникністю і зменшуючи розчинність реагентів, топохімічний процес на-місці домінує і можна досягти збереження морфології прекурсору.

Припущено, що причиною кристалізації одновимірних монокристалів може бути існування  $Ti^{4+}$  в органічній матриці у формі  $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$  з плоскими октаедрами  $TiO_6$ , що притаманне для двовимірної структури (рис. 4.35), на противагу сполукам  $nH_2Ti_3O_7$  and  $H_2Ti_4O_9$  з ступінчастими октаедрами  $TiO_6$ , що типово для одновимірних частинок.

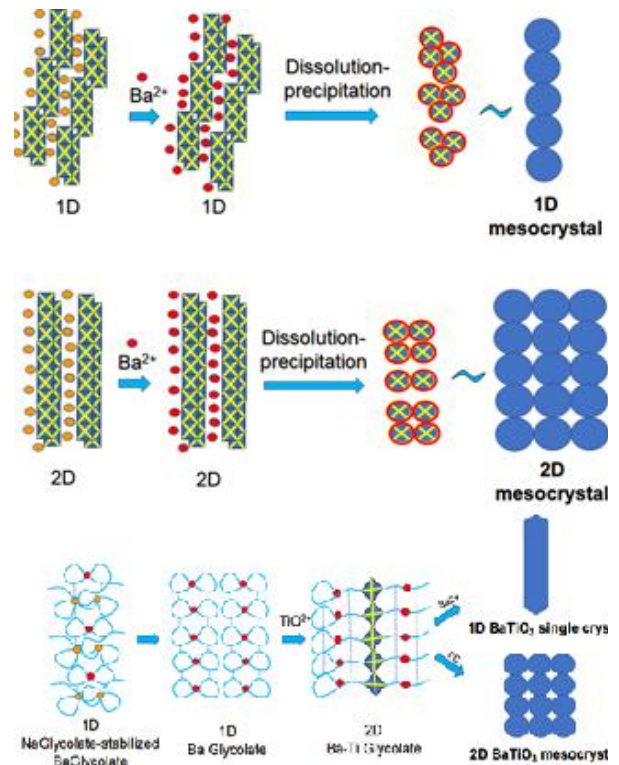


Рисунок 4.35 – Ілюстративна схема структуроутворення BaTiO<sub>3</sub> за умов використання різних вихідних шаблонів

## Висновки до розділу 4

1. Отримано наночастинки  $\text{BaTiO}_3$  різної морфології простим однокроковим гідротермальним методом за тривалості процесу 24 год та температури 473 К. Зокрема, сферичні частинки мали розмір 30, 40, 50 та 140 нм. Натомість розміри стержней варіювались в діапазоні 50 – 90 нм за шириною та до 400-900 і вище нм за довжиною, зі співвідношенням сторін 6-21. Досліджено вплив параметрів синтезу, а саме відносного перенасичення, природи вихідного реагенту  $\text{Ti}$ , тривалості процесу, природи та концентрації ПАР, на структуро-морфологічні властивості отриманого нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$ .

2. Показано, що отримання однофазних нанострижнів  $\text{BaTiO}_3$  з більшою тетрагональністю ( $c/a = 1,013$ ), співвідношення сторін ( $AR = 6 - 9$ ) і шириною (70 – 90 нм) реалізується у вузькому діапазоні перенасичення 19 – 29. Нижче цього діапазону, утворюється двовимірний попередник гліколяту, тоді як вище цього інтервалу, кристалізуються неполярні частинки неправильної форми з критичним розміром 50 нм. Вперше встановлено лінійну залежність ширини та довжини частинок з перенасиченням в діапазоні  $S_R = 19 - 39$ . Було виявлено, що збереження морфології відбувається переважно через механізм *in-situ* і вимагає меншої швидкості осадження частинок і напруги в кристалі.

3. За умови використання менш полярних молекул етиленгліколю ( $\epsilon = 37$ ), на відміну від молекул води ( $\epsilon = 78 - 90$ ), за низьких концентрацій модифікатора (2%) можна отримати втричі дрібніші наночастинки  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами 50 нм. Натомість, за умови використання вищих концентрацій (10%) можна очікувати формування полярних ( $c/a = 1.013$ ) стержнеподібних частинок даного перовскіту з шириною 90 нм та довжиною понад 800 нм. Натомість, додавання в розчин не полярних молекул пентаеритриту ( $\epsilon = 2 - 3$ ) дозволяє ефективно інгібувати ріст кристалів та отримати наночастинки значно менших розмірів з кубічною структурою. Зокрема, додавання 6% та 11% не полярного модифікатора супроводжується зменшенням частинок з розмірами 140 нм до розмірів 40 нм та 30 нм, відповідно.



4. Показано, що тетрагональність та морфологію наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  можна контролювати за допомогою регулювання ступеню перенасичення. Зокрема, за допомогою зниження супернасичення можна підвищити параметр  $c/a$  з 1.010 до 1.013, з забезпеченням умов для анізотропного росту та перетворенням частинок невизначеної форми з розмірами 50 – 70 нм в стержнеподібну конфігурацію частинок з шириною 70 – 90 нм, довжиною 400 – 800 нм, та співвідношенням сторін 6 – 9. Таким чином, визначено оптимальне значення відносної перенасиченості для утворення одновимірних полярних наноструктур  $\text{BaTiO}_3$ . З одного боку, цей діапазон є досить високим для чистого однофазного формування  $\text{BaTiO}_3$ . З іншого боку, це значення є достатньо низьким для забезпечення високої тетрагональності та анізотропного росту нанокристалу  $\text{BaTiO}_3$ . Показано переважний вплив перенасичення на однорідність росту ширини та швидкість росту довжини.

5. Показано, що за умови використання більш реактивного прекурсору  $\text{TiOCl}_2$  можна отримати вдвічі вужчі частинки (50 нм замість 70 – 90 нм), з суттєво вищим значенням співвідношення сторін кристалу (19 – 21 на противагу 6 – 9) та з вужчим розподілом за розмірами, в порівнянні з частинками, отриманими з  $\text{TiO}_2$ .

6. Показано, щов залежності від реакційного середовища,  $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$ , можна отримати стрижне- або пластино-подібні наночастинки, відповідно.

7. Показано, що отримані в даній роботі стержнеподібні структури  $\text{BaTiO}_3$ , синтезовані за умови  $S_R=19 - 29$  та використання  $\text{TiOCl}_2$  або  $\text{TiO}_2$  як вихідних реагентів, демонструють вищі значення  $c/a$  (1.012 або 1.013), менші значення ширини (50 або 70 – 90 нм), відносно вузький розподіл за розмірами, та відносно високе значення співвідношення сторін (19 – 21 або 6 – 9) в порівнянні з аналогами.

## 5 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МЕЗОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛАСТИНЧАСТИХ НАНОЧАСТИНОК ВАТІО<sub>3</sub>

### 5.1 Особливості перетворення пластинчастого прекурсору в ВаТіО<sub>3</sub> під час його термічного розкладу

Аналіз ТГ/ДТ пластинчастих проміжних продуктів (рис. 5.1) показав багатоступеневе виділення газу з невеликою втратою маси 3 – 4 % при нагріванні зразку до 400 °С і більш значною втратою маси 12 – 14 % при подальшому підвищенні температури до 700 °С. Щоб описати процес трансформації, було проведено РФА та ІЧ-аналіз зразка в проміжних точках (А – D на рис. 5.1).

При нагріванні до 350 °С вивільняється поверхнева органіка (3 – 4 % втрата маси), тоді як розклад органіки відбувається в діапазоні температур 350 – 630 °С (В – С) з подальшим утворенням оксикарбонату в діапазоні температур 630 – 720 °С (12 – 14% втрата маси) і, нарешті, утворення ВаТіО<sub>3</sub> вище 720 °С.

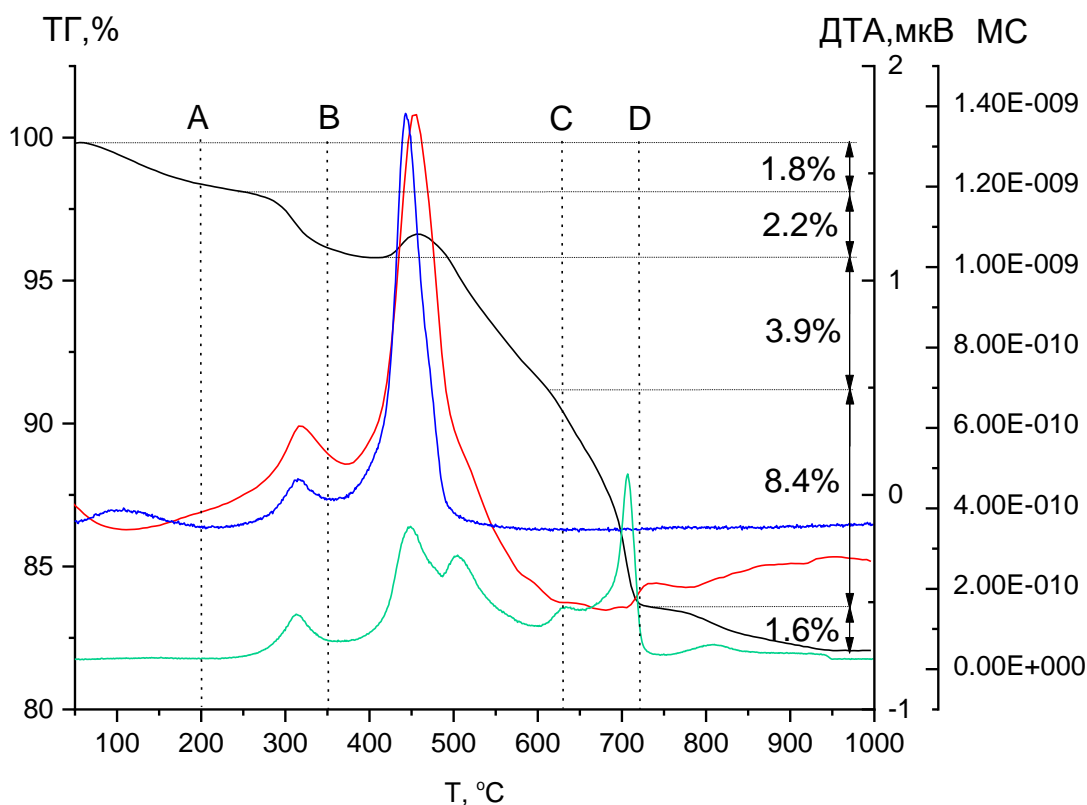


Рисунок 5.1 – Криві ТГ/ДТ/МС для прекурсора гліколяту, нагрітого до 1000 °С

Зразок не демонструє суттєвої різниці в картині РФА до 630 °С. Вище даної температури зникає сильний пік при  $2\theta$  7.9° з одночасною кристалізацією фаз ВаТіО<sub>3</sub>, а також проміжних фаз ВаСО<sub>3</sub> і ТіО<sub>2</sub> (рис.5.2). Вище 720 °С спостерігається повноцінне перетворення проміжних фаз в ВаТіО<sub>3</sub>.

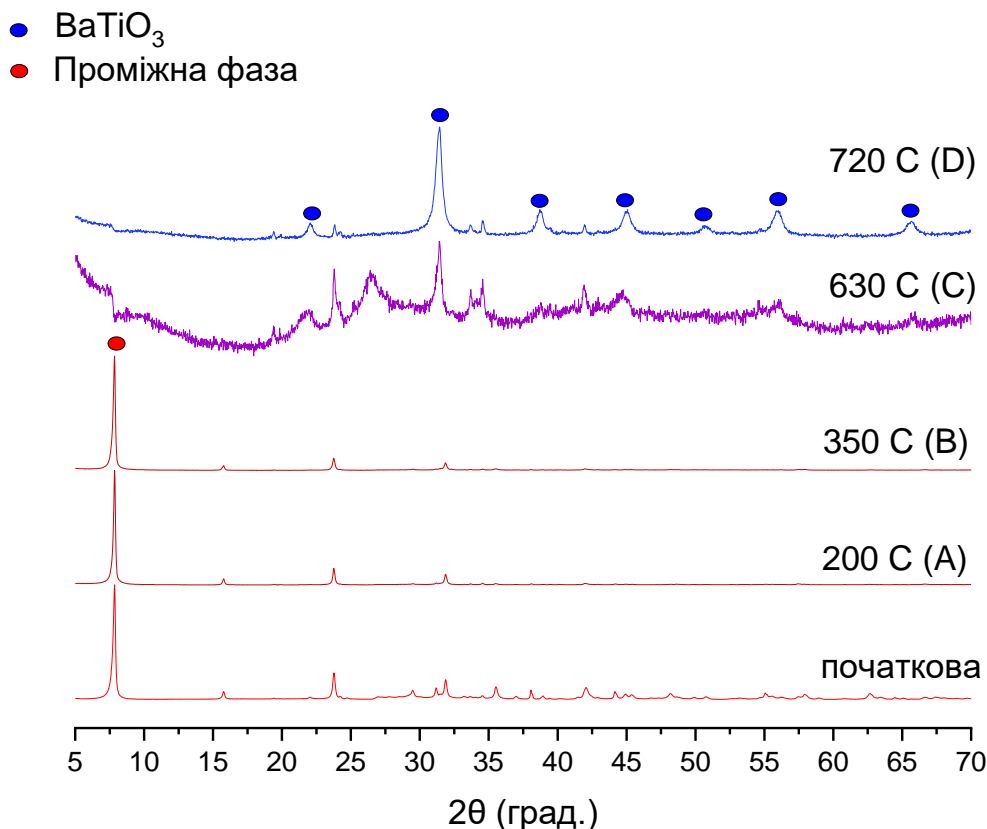


Рисунок 5.2 – Рентгенівські дифрактограми попереднього прекурсора (початковий) і нагрітого до 200 °С (А), 350 °С (В), 630 °С (С) і 720 °С (D)

Спектри ІЧС зразків при нагріванні до 350 °С показують лише вивільнення групи ОН, що зв'язує Ва<sub>vac</sub> (смуга при 3200 см<sup>-1</sup>, рис. 5.3). Вище цієї температури функціональні групи гліколяту зникають, тоді як смуга групи –СОО– значно збільшується. Це вказує на вивільнення поверхневої органіки в діапазоні температур 200 – 350 °С (А – В.), тоді як розклад органіки відбувається в діапазоні температур 350 – 630 °С (В – С) з подальшим утворенням карбонату в діапазоні температур 630 – 720 °С (С – D) і, нарешті, утворення ВаТіО<sub>3</sub> вище 720 °С.

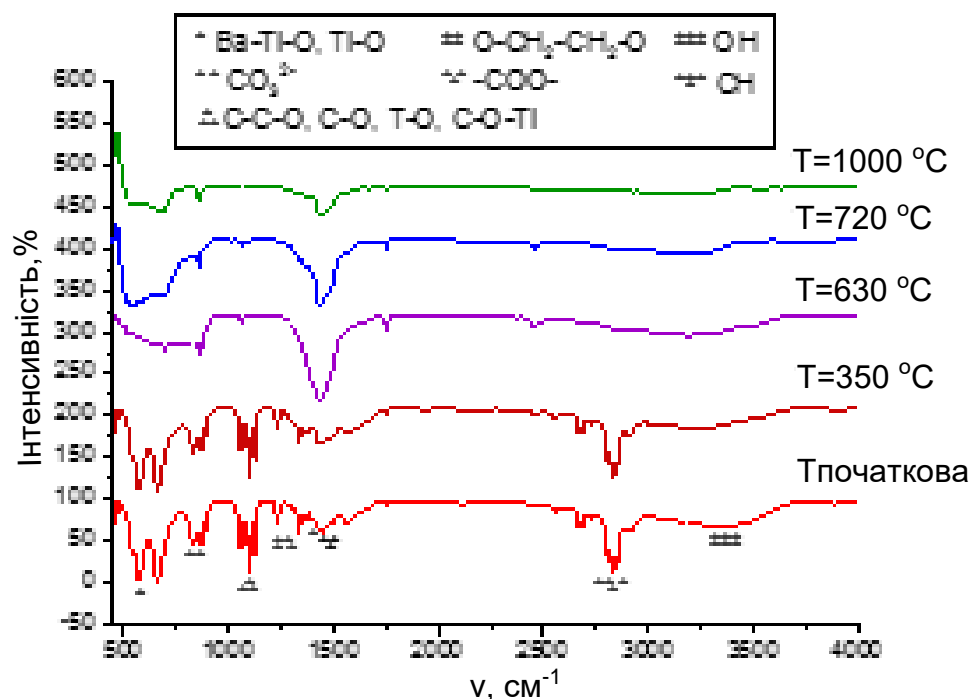


Рисунок 5.3 – Спектри ІЧС попередника, свіже-отриманого та нагрітого до 350 °С, 630 °С, 720 °С і 1000 °С

Гетерогенне зародкоутворення  $\text{BaTiO}_3$  на поверхні шаблону прекурсору обумовлює збереження форми та розмірів пластин прекурсору під час його термічного розкладу.

Частинки зразка після термообробки при 720 °С зберігають форму пластини прекурсора (рис. 5.4), хоча представляють агломерати зерен з розміром  $22 \pm 5$  нм (вставка на рис.5.4, рис. 5.5). Під час перетворення попередника гліколяту на  $\text{BaTiO}_3$  товщина трохи зменшується з 38 нм до 25 – 30 нм.

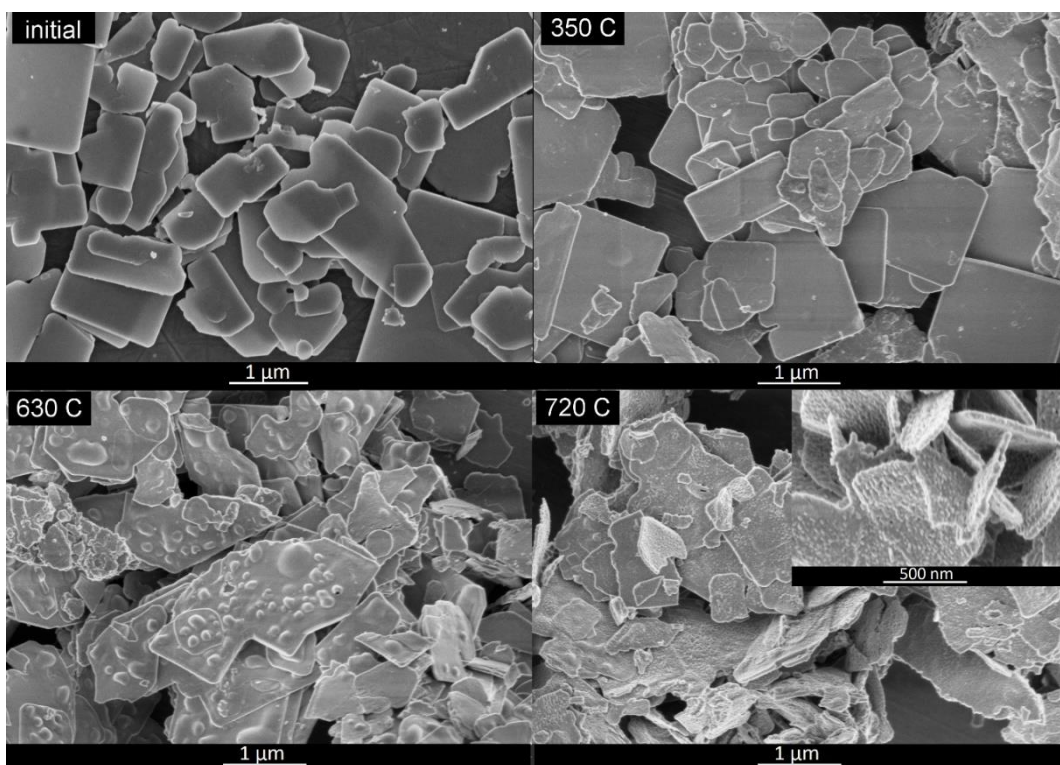


Рисунок 5.4 – СЕМ зображення гліколяту, нагрітого за різних температур

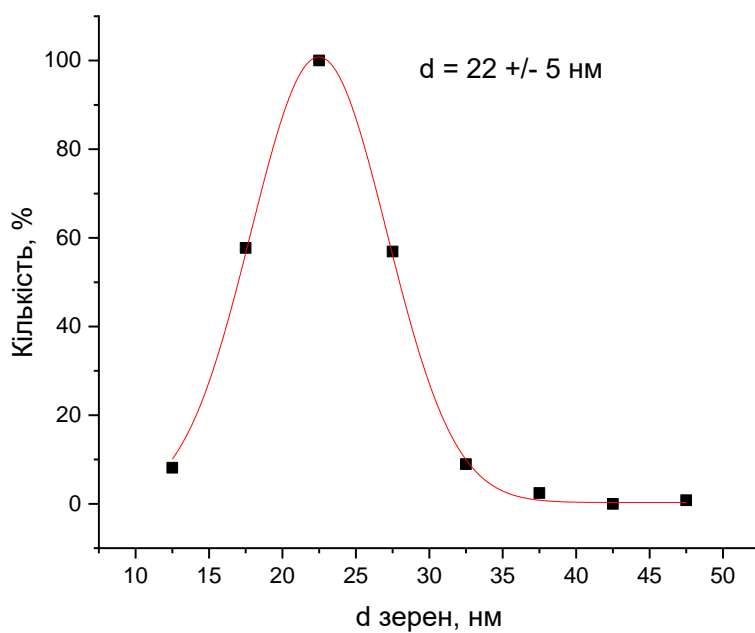


Рисунок 5.5 – Розподіл за розмірами зразка BaTiO<sub>3</sub>, отриманого при 720 °C

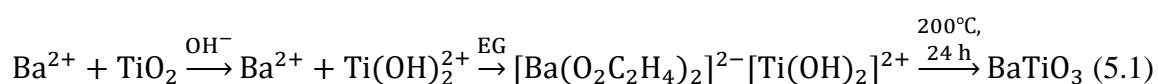
Ендотермічний пік приблизно при 100 °C (рис. 5.1) і 1.8 % втрати маси пов'язані з видаленням зв'язаної води. Коли зразок нагрівався до 350 °C, була вивільнена еквівалентна кількість H<sub>2</sub>O та CO<sub>2</sub> із загальною втратою ваги 2.2 %, в

той час як фаза та структура зразка залишилися незмінними, що означає походження вивільненого газу з поверхневих органічних молекул.

Сильний екзотермічний пік і виділення  $\text{H}_2\text{O}$  в діапазоні температур 350-630 °С, з втратою ваги 3.9% (рис. 5.1) відноситься до розкладу гліколяту з наступним утворенням  $\text{BaCO}_3$ . Це також очевидно через зникнення дифракційних ліній РФА при  $2\theta$  7.9° під час кристалізації  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  і  $\text{TiO}_2$  (рис. 5.2), вивільнення  $\text{CO}_2$  (рис. 5.1), зникнення  $\text{Ti-O-Ti}$ ,  $\text{O-}$  групи  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{C-C-O} / \text{C-O-Ti}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{OH}$  при різкому збільшенні симетричних валентних коливань карбоксилат-іона при 1430  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5.3). Можна припустити утворення оксикарбонатів, характерних для термічного розкладу комплексу на основі оксалату металу [35, 37, 141]. Це пояснює подальше виділення  $\text{CO}_2$  при 450 °С і 500 °С (рис. 5.1). Виділення  $\text{CO}_2$  при 625 °С і 725 °С може бути пов'язане з кристалізацією  $\text{BaTiO}_3$  з оксикарбонатів. Нарешті, однофазний  $\text{BaTiO}_3$  з кубічною структурою (рис. 5.2) повністю утворюється при температурі вище 720 °С.

Таким чином, перетворення попередника на  $\text{BaTiO}_3$  включає в основному 5 етапів (рис. 5.1): дегідратація (нижче А), вивільнення поверхневих молекул (А-В), розклад органічного комплексу (В-С), кристалізація кінцевого  $\text{BaTiO}_3$  (С-Д), і вивільнення залишкового  $\text{CO}_2$  (вище D).

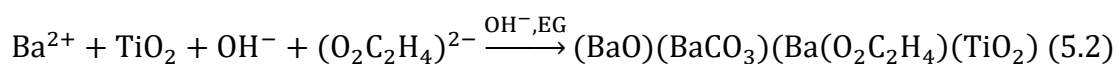
Якщо припустити стабілізацію  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2^{2-}$  йонами  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6^{2+}$  [142] та утворення комплексу  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$  або  $\text{BaTi}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$  за рахунок притягання іонів  $\text{TiO}^{2+}$   $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2^{2-}$  (рівняння 5.1), втрата ваги повинна становити 50-80%.



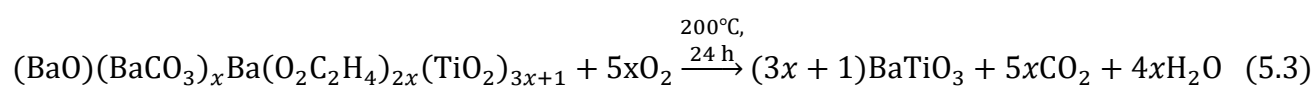
Натомість, аналіз ТГ показує лише 12 – 14% втрати маси, що означає вміст лише третини гліколю. Виділення  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , починаючи з 630 °С (рис. 5.1), добре узгоджується з тенденцією до розкладу титанілоксалату барію при швидкості нагріву понад 300 град/год [37, 141], де виділення газу супроводжується

кристалізацією. спочатку оксикарбонату при 450 °С і, нарешті, ВаТіО<sub>3</sub> при 700 °С.

Реальну структуру гліколяту важко ідентифікувати, однак якщо розглядати гіпотетичну сполуку, що складається з ВаО, ВаСО<sub>3</sub>, Ва(С<sub>2</sub>О<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>) і ТіО<sub>2</sub>, рівняння утворення ВаТіО<sub>3</sub> можна наочно представити наступним чином:



Якщо взяти до уваги майже вдвічі більшу кількість гліколяту порівняно з ВаСО<sub>3</sub> (згідно ІЧС, рис. 5.3), то ВаСО<sub>3</sub> і Ва(О<sub>2</sub>С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>) можна позначити як  $x$  і  $2x$  відповідно, і рівняння можна виразити так:



Де для втрати маси 12% параметр  $x$  дорівнює 0.15.

Той факт, що лише третя частина гліколяту присутня в системі Ва–Ті–ОН, означає, що висока інтенсивність піку при  $2\theta$  7.9° обумовлена не переважанням гліколятної фази, а переважною орієнтацією двовимірного зразка на підложці.

## 5.2 Особливості кристалізації фази ВаТіО<sub>3</sub>

Дослідження трансмісійної дифракції ліній Кікучі пластинчастих нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> показали, що напрям кристалу ВаТіО<sub>3</sub> паралельний нормальному напрямку поверхні зразка. Ребра прямокутних частинок збігаються з напрямками кристала [100] і [110]. Середній кут розорієнтації кристала між точками на відстані 15-20 нм становить 1,8 – 2,9°, а його максимум не перевищує 7.5 град. (рис. 5.6). Висока орієнтація кристалів та пористість, що виникає в процесі термічної обробки, вказує на мезокристалічну природу отриманого продукту.

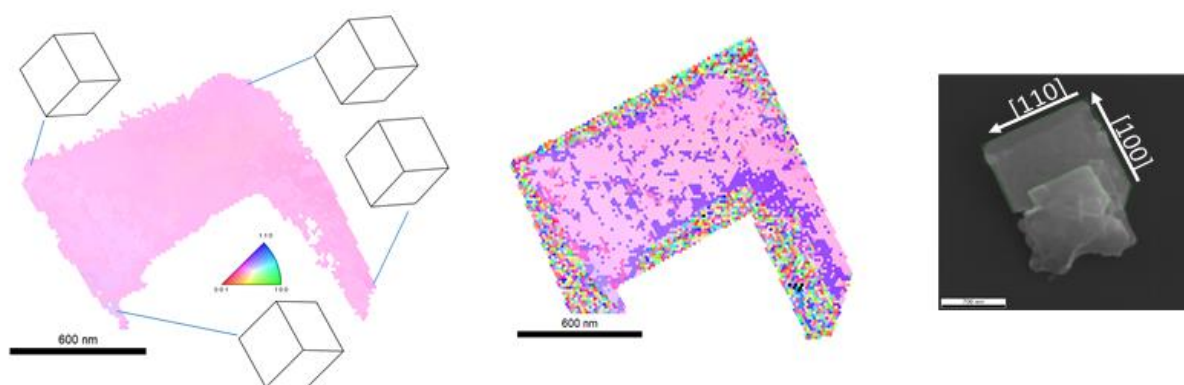


Рисунок 5.6 – Результати трансмісійної дифракції Кікучі (ТКД) наночастинок  $\text{BaTiO}_3$

### 5.3 Дослідження електричних властивостей нанопластин на основі $\text{BaTiO}_3$

Дослідження електричних властивостей пластинчастих наночастинок на основі прекурсор (рис. 5.7) та  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 5.8) в діапазоні напруги  $-10 \dots 10$  В показали гістерезис на кривій  $I - V$ .

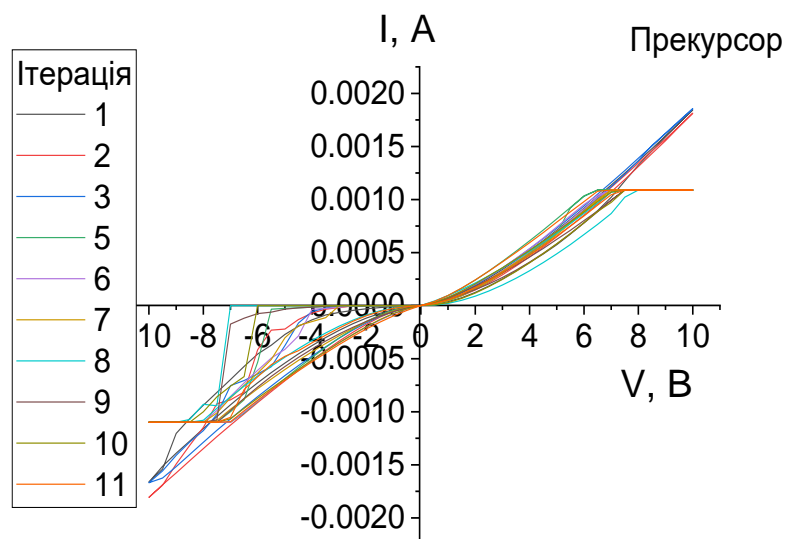


Рисунок 5.7 – Вольт-амперна характеристика пластинчастих наночастинок на основі прекурсор



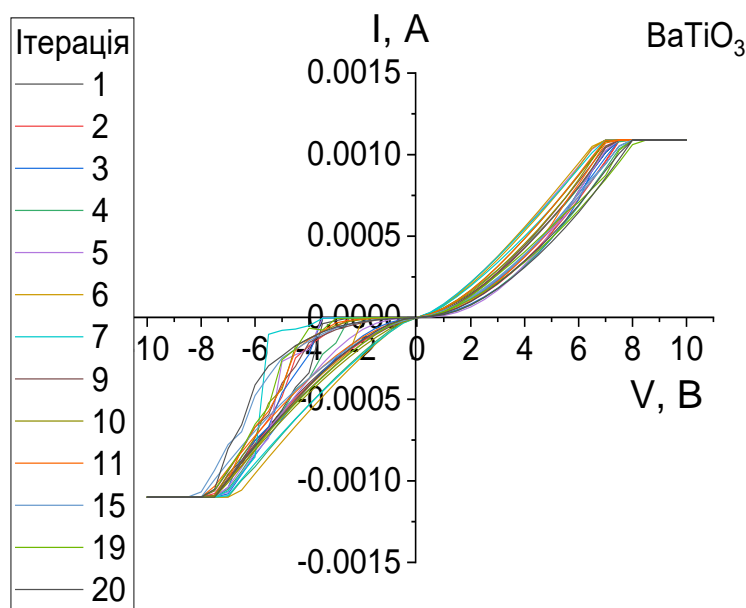


Рисунок 5.8 – Вольт-амперна характеристика пластинчастих наночастинок на основі  $\text{BaTiO}_3$

Нелінійність кривої залежності струму від напруги свідчить про неомічне протікання струму. Несиметричність гістерезису вказує на те, що причиною перемикання є бар'єр Шоттки, а також пов'язано з різними величинами ширини забороненої зони різних за природою електродів. Відсутність різких змін станів опору, типових для мехнізму перемикання, основанийого на формуванні нитки провідності, вказує на провідність через поверхню за рахунок кисневих вакансій. Стабільність петлі гістерезису з ітераціями вказує на стійкість системи та відсутність пробою.

Таким чином, резистивне перемикання в пластинчастих наночастинках прекурсорю та  $\text{BaTiO}_3$  вказує на потенційне використання даних зразків в якості шару резистивного перемикання в мемристорних пристроях.

Показано, що кінцевий продукт  $\text{BaTiO}_3$  виявляє кращу відтворюванність результатів, в той час як наявність органіки в прекурсорі обумовлює різний характер протікання струму.

## 5.4 Регулювання морфології та структури анізотропних наночастинок на основі ВаТіО<sub>3</sub>

Якщо проводити термічний розклад пластинчастої проміжної сполуки за неізотермічних умов, зерна полікристалу зростають майже вдвічі з розширенням розподілу частинок за розмірами (рис. 5.10), на противагу зменшенню зерен частинок, отриманих методом Пекіні, що свідчить про різний механізм кристалізації ВаТіО<sub>3</sub> в наведених методах синтезу.

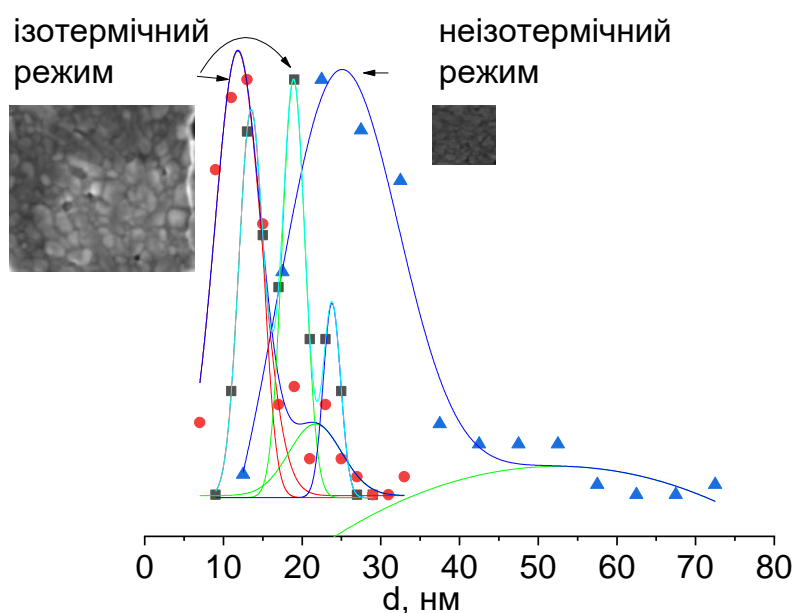


Рисунок 5.10 – Розподіл частинок за розмірами для зразку, отриманого за різного режиму термічного розкладу пластинчастого прекурсор

Таким чином, комбінування гідротермального методу отримання прекурсор та його термічної обробки дозволяє більш тонко регулювати розміри сторін пластин прекурсор параметрами гідротермального синтезу (рис. 5.11), з одного боку, та розмірів зерен мезокристалу режимом термічного розкладу проміжної сполуки (рис. 5.10), з іншого. Це, своєю чергою, дозволяє отримувати матеріал з заданою площею поверхні та кількістю кисневих вакансій, та покращити контроль електричних властивостей отриманого продукту.

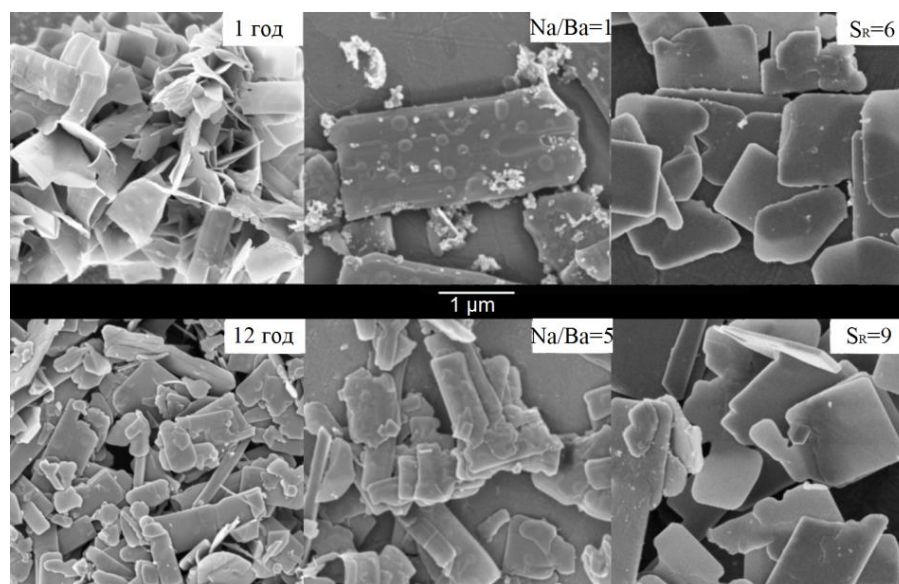


Рисунок 5.11 – СЕМ зображення прекурсорів різних розмірів, отриманих в різних умовах

Контролюючи такі параметри синтезу, як тривалість синтезу, співвідношення Na/Ba, перенасичення ( $S_R$ ), можна отримати продукт заданої структури та морфології (рис. 5.12).

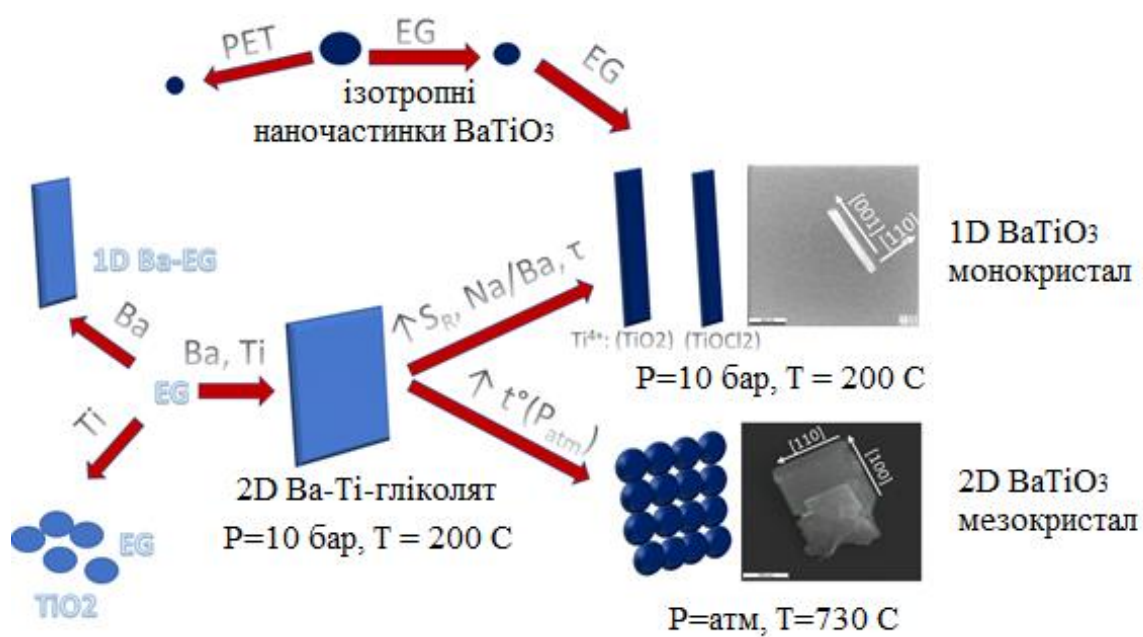


Рисунок 5.12 – Ілюстративна схема контролю морфології та структури BaTiO<sub>3</sub> шляхом регулювання параметрів синтезу

## Висновки до розділу 5

1. Термічна обробка гідротермально отриманих пластинчастих шаблонів на основі гліколяту обробку за звичайного тиску та температури 730 °C призводить до повного перетворення проміжної сполуки в  $\text{BaTiO}_3$ .
2. Отриманий кінцевий продукт представляє собою полікристалічні двовимірні наноструктури  $\text{BaTiO}_3$  з високою орієнтацією кристалітів (розорієнтація не більше 2 град) з розмірами зерен 22 нм. Проміжна сполука містить третину гліколяту, а формування з нього  $\text{BaTiO}_3$  відбувається за нагріву до 720 °C з проходженням типових стадій розкладу оксалатного прекурсору (дегідратації, розкладу органіки, формування оксикарбонатів та кристалізації кінцевого продукту).
3. Отримані нанорозмірні пластини на основі  $\text{BaTiO}_3$  та його проміжні сполуки показали гістерезис електричного струму, що свідчить про потенційну можливість формування нанорозмірних мемристорів.
4. Проміжний гліколятний шаблон виявляє кращі мемристивні властивості в порівнянні з кінцевим  $\text{BaTiO}_3$ . Очікується, що регулюванням товщини та розмірів наноматеріалу в процесі кристалізації шаблону в гідротермальних умовах, а також регулюванням розмірів зерен полікристалів  $\text{BaTiO}_3$  шляхом налаштування режиму термічного розкладу проміжної сполуки на основі гліколяту, можна контролювати резистивні властивості пластинчастих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ .

## ЗАГАЛЬНІ 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  $pH = 1$  та концентрації всіх реагентів вище  $1\text{ M}$  формуються оксалатні комплекси з мінімальною кількістю гідроксо-груп, з формулою  $BaTiOx(OH)_{2-2x}(C_2O_4)_2nH_2O$  ( $x = 0-1$ ), що дозволяє отримати однофазну сполуку  $BaTiO_3$  з розмірами частинок  $25-28\text{ nm}$  за температури термічного розкладу проміжного комплексу  $720-740\text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, що в системі з вмістом  $BaTiO_3 > 90\%$ , зі зростанням температури розміри кристалітів зменшуються за умови відхилення  $Ba/Ti$  нижче  $1.0$ , та збільшуються за умови відхилення  $Ba/Ti$  вище  $1.0$ .

2. За умови концентрації всіх реагентів  $1.5\text{ M}$  та  $pH = 1$ , зростає кількість оксалатних лігандів в структурі комплексу та від'ємність заряду на поверхні сполуки титаніл оксалату барію, що призводить до формування гексагональних наночастинок двовимірних структур  $BaTiO_3$  з розмірами первинних зерен  $45\text{ nm}$ .

3. Отримання однофазних наностержней  $BaTiO_3$  з вищими значеннями тетрагональності ( $c/a = 1.013$ ), співвідношення сторін ( $AR = 6 - 9$ ) і ширини частинок ( $70-90\text{ nm}$ ) відбувається у вузькому діапазоні перенасичення  $19 - 29$ ; нижче цього діапазону утворюється двовимірний прекурсор на основі гліколяту металів з середніми розмірами сторін  $0.7 - 1.4\text{ }\mu\text{m}$  та середнім розміром зерен  $22\text{ nm}$ ; вище цього інтервалу кристалізуються неполярні частинки неправильної форми з розміром частинок  $50\text{ nm}$ .

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  $\text{KOH}$  або  $\text{NaOH}$  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  $730\text{ }^\circ\text{C}$  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  $\text{BaTiO}_3$  з високою орієнтацією кристалітів (дезорієнтація не більше 2 град) з розмірами зерен 22 нм.

8. Отримані нанорозмірні пластини на основі  $\text{BaTiO}_3$  та його проміжні сполуки показали гістерезис електричного струму, що свідчить про потенційну можливість формування нанорозмірних мемристорів. Кінцевий продукт  $\text{BaTiO}_3$  виявляє кращу відтворюванність 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kuchibhatla, S. V. N. T., Karakoti, A. S., Bera, D., та ін. One dimensional nanostructured materials / Pergamon, 2007. 699–913 p.
2. Liang, L., Kang, X., Sang, Y., та ін. One-dimensional ferroelectric nanostructures: Synthesis, properties, and applications / Wiley-VCH Verlag, 2016. 1500358 p.
3. Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., та ін. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15. С. 353–389.
4. Rørvik, P. M., Grande, T., Einarsrud, M. A. One-dimensional nanostructures of ferroelectric perovskites / John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 4007–4034 p.
5. Assirey, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application / Elsevier B.V., 2019. 817–829 p.
6. Lone, I. H., Aslam, J., Radwan, N. R. E., та ін. Multiferroic ABO<sub>3</sub> Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism / Springer New York LLC, 2019. 1–12 p.
7. Lines, M. E., Glass, A. M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences): Oxford University Press, USA, 2001. 696с.
8. Shen, I-Yeu, Guozhong Cao, and H.-L. H. Methods for forming lead zirconate titanate nanoparticles: URL: <https://patents.google.com/patent/US9065050B2/en> U.S. Patent No. 9,065,050, (дата звернення: 06.03.20).
9. Ren, Z., Xu, G., Wei, X., та ін. Shape evolution of Pb (Zr,Ti)O<sub>3</sub> nanocrystals under hydrothermal conditions. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, No. 8. С. 2645–2648.
10. Zhiquan, L., Wang, J. Method of controlling shape of synthesized ferroelectric oxide nanocrystal particles. Pat. 9051180, USA. 2015.
11. Basturk, S. Bahar, Claire EJ Dancer, and T. M. Dielectric performance of

composites of BaTiO<sub>3</sub> and polymers for capacitor applications under microwave frequency. *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. Vol. 138, No. 22.

12. High-gravity reactive precipitation process for the preparation of barium titanate powders: пат. U.S. Patent No. 8,715,614 / Jianfeng Chen, Xiaolin Liu, Zhigang Shen, G. C.; опубл 2014, .

13. Wang, Z. L. Oxide nanobelts and nanowires--growth, properties and applications. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2008. Vol. 8, No. 1. C. 27–55.

14. Chen, Y., He, M., Peng, J., та ін. Structure and growth control of organic–inorganic halide perovskites for optoelectronics: From polycrystalline films to single crystals. *Advanced Science*. 2016. Vol. 3, No. 4. C. 1500392.

15. Hu, J., Odom, T. W., Lieber, C. M. Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes / American Chemical Society , 1999. 435–445 p.

16. Li, X., Sun, M., Wei, X., та ін. 1D piezoelectric material based nanogenerators: Methods, materials and property optimization / MDPI AG, 2018. 188 p.

17. Kang, S. O., Jang, H. S., Kim, K. B., та ін. Synthesis of single-crystal barium titanate nanorods transformed from potassium titanate nanostructures. *Materials Research Bulletin*. 2008. Vol. 43, No. 4. C. 996–1003.

18. Reshmi Varma, P. C. Low-Dimensional Perovskites: Perovskite Photovoltaics: / за ред. A. Press. Elsevier, 2018.

19. Xue, P., Wu, H., Lu, Y., та ін. Recent progress in molten salt synthesis of low-dimensional perovskite oxide nanostructures, structural characterization, properties, and functional applications: A review. *Journal of Materials Science and Technology*. 2018. Vol. 34, No. 6. C. 914–930.

20. Morozovska, A. N., Eliseev, E. A., Glinchuk, M. D. Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*. 2006. Vol. 387, No. 1–2. C. 358–366.



21. Özen, M., Mertens, M., Schroeven, M., та ін. Synthesis of Barium Titanate for the Purpose of Texturing by Colloidal Processing in A Strong Magnetic Field. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. No. June 2011. C. 1–5.
22. Özen, M., Mertens, M., Snijkers, F., та ін. Texturing of hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> in a strong magnetic field by slip casting. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, No. 4. C. 5382–5390.
23. Vriami, D., Beaugnon, E., Cool, P., та ін. Hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> textured in a strong magnetic field. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, No. 4. C. 5397–5402.
24. Kim, H. J., Kim, U., Kim, H. M., та ін. High mobility in a stable transparent perovskite oxide. *Applied Physics Express*. 2012. Vol. 5, No. 6. C. 061102.
25. Liu, Y., Yang, Z., Liu, S. F. *Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications* / Wiley-VCH Verlag, 2018. 1700471 p.
26. Huang, J., Shao, Y., Dong, Q. *Organometal Trihalide Perovskite Single Crystals: A Next Wave of Materials for 25% Efficiency Photovoltaics and Applications Beyond?* / American Chemical Society, 2015. 3218–3227 p.
27. Kumar, P., Singh, S., Spah, M., та ін. Synthesis and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 489, No. 1. C. 59–63.
28. Ashiri, R., Heidary Moghadam, A., Ajami, R. Obtaining the highly pure barium titanate nanocrystals by a new approach. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 648. C. 265–268.
29. Modeshia, D. R., Walton, R. I. *Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: Crystallisation of functional oxides under mild conditions* / The Royal Society of Chemistry, 2010. 4303–4325 p.
30. Eckert, J. O., Hung-Houston, C. C., Gersten, B. L., та ін. Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*.

1996. Vol. 79, No. 11. C. 2929–2939.

31. Panomsuwan, G., & Manuspiya, H. Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized by sol-gel method. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, No. 6.

32. Hung, K. M., Yang, W. D., Huang, C. C. Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003. Vol. 23, No. 11. C. 1901–1910.

33. Ianculescu, A., Brăileanu, A., Crișan, M., та ін. Influence of barium source on the characteristics of sol-precipitated BaTiO<sub>3</sub> powders and related ceramics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007. Vol. 88, No. 1. C. 251–260.

34. Shi, A. Preparation and characterization of nanometer-sized barium titanate powder by complex-precursor method. *Journal of Central South University of Technology*. 2008. Vol. 15.3. C. 334.

35. Ragulya A. V., Vasyl'kiv O. O., S. V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. I. Control of dispersity of barium titanate during its synthesis from barium titanyl oxalate. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1997. Vol. 36 (3–4). C. 170–175.

36. Kimel, R. A., Ganine, V., Adair, J. H. Double Injection Synthesis and Dispersion of Submicrometer Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84, No. 5. C. 1172–1174.

37. Vasyl'kiv O. O., Ragulya A. V., S. V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. II. Phase analysis of the decomposition products of barium titanyl-oxalate and the synthesis of barium titanate. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1997. Vol. 36 (5–6). C. 277–282.

38. Kirby, N. M., Riessen, A. Van, Buckley, C. E., та ін. Oxalate-precursor processing for high quality BaZrO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40, No. 1. C. 97–106.

39. Shut, V. N., Kostomarov, S. V. Properties of barium titanate powders in relation to

the heat treatment of the barium titanate precursor. *Inorganic Materials*. 2012. Vol. 48, No. 6. C. 613–618.

40. Vasylyuk O. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. IV. Electron microscope study of the evolution of barium titanate powder morphology. *Powder metallurgy and metal ceramics*. 1998. Vol. 37 (3–4). C. 137–144.

41. Bangi, U. K. Cost-effective synthesis of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles: Some structural and morphological observations: *2nd International Symposium on Physics and Technology of Sensors (ISPTS)*, 15.

42. Wada, S., Hoshina, T., Yasuno, H., та ін. Preparation of nm-sized BaTiO<sub>3</sub> crystallites by the 2-step thermal decomposition of barium titanate and their dielectric properties. *Key Engineering Materials*. 2003. Vol. 248. C. 19–22.

43. Huang, C. J., Chen, K. L., Chiu, P. H., та ін. The novel formation of barium titanate nanodendrites. *Journal of Nanomaterials*. 2014. Vol. 2014. C. 1–7.

44. Gao, J. L. Surfactant-assisted synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles by micro-emulsion method. *Metalurgija*. 2015. Vol. 54.4. C. 663–666.

45. Xu, Huarui, and L. G. New evidence of a dissolution–precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Materials Letters*. 2002. Vol. 57.2. C. 490–494.

46. Guo, L. Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Materials Letters*. 2006. Vol. 60.24. C. 3011–3014.

47. Wada, S. Synthesis of nm-sized ferroelectric crystallites using a new LTDS method and their characterization. *Key Engineering Materials*. 2000. Vol. Vol. 181.

48. Xu, Huarui, Lian Gao, and J. G. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate from barium chloride and titanium tetrachloride under moderate conditions. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85.3. C. 727–729.

49. Clabaugh, W. Stanley, Edward M. Swiggard, and R. G. Preparation of barium

titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity. *J. Res. Nat. Bur. Stds.* 1956. Vol. 56. C. 289–291.

50. C. G. Hu, †,‡, H. Liu, †,§, C. S. Lao, †, та ін. Size-Manipulable Synthesis of Single-Crystalline BaMnO<sub>3</sub> and BaTi<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods/Nanowires. 2006.

51. Ahmed, M. A., Seddik, U., Okasha, N., та ін. One-dimensional nanoferroic rods; synthesis and characterization. *Journal of Molecular Structure.* 2015. Vol. 1099. C. 330–339.

52. Urban, J. J., Yun, W. S., Gu, Q., та ін. Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate. *Journal of the American Chemical Society.* 2002. Vol. 124, No. 7. C. 1186–1187.

53. Byrappa, K., Adschiri, T. *Hydrothermal technology for nanotechnology* / Pergamon, 2007. 117–166 p.

54. Chen, D., Jiao, X., Zhang, M. Hydrothermal synthesis of strontium titanate powders with nanometer size derived from different precursors. *Journal of the European Ceramic Society.* 2000. Vol. 20, No. 9. C. 1261–1265.

55. Enhessari, M. Synthesis and characterization of barium strontium Titanate (BST) micro/nanostructures prepared by improved methods. 2011. C. 85–103.

56. Inada, M., Enomoto, N., Hayashi, K., та ін. Facile synthesis of nanorods of tetragonal barium titanate using ethylene glycol. *Ceramics International.* 2015. Vol. 41, No. 4. C. 5581–5587.

57. Vollmer, M. *Kinetics of Phase Formation (Kinetik der Phasenbildung):* .

58. Delmon, B. *Kinetics of heterogeneous reactions (Introduction a la Cinétique Hétérogène):* .

59. Ремпель, А. А., and А. А. В. *Материалы и методы нанотехнологий.* 2015.

60. K., S. G. *Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics:* .

61. 노태용;김승원;이철; Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. Bulletin of the Korean Chemical Society. 1995. Vol. 16, No. 12. C. 1180–1184.
62. Prasadarao, A. V., M. Suresh, and S. K. pH dependent coprecipitated oxalate precursors—a thermal study of barium titanate. Materials Letters. 1999. Vol. 39.6. C. 359–363.
63. J., S. C. Synthesis and Processing of Sub-micron Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate: Pennsylvania State University.
64. SCHREY, diagram F. Effect of pH on the Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. Journal of the American Ceramic Society. 1965. Vol. 48, No. 8. C. 401–405.
65. Eun Jeon, J., Han, H. S., Ryeol Park, K., та ин. The effect of pH control on synthesis of Sr doped barium titanate nanopowder by oxalate precipitation method. Ceramics International. 2018. Vol. 44, No. 2. C. 1420–1424.
66. Погибко, В. М., В. В. Приседский, and И. Л. С. Механизм термического разложения оксалатного прекурсора титаната бария. Вопросы химии и химической технологии. 2010. Vol. 5.
67. Gallagher. P. K., Thomson, J. Thermal Analysis of Some Barium and Strontium Titanyl Oxalates. Journal of the American Ceramic Society. 1965. Vol. 48, No. 12. C. 644–647.
68. Nguyen, T.-D., Do, T.-O. Size- and Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse Metal Oxide and Mixed Oxide Nanocrystals: Nanocrystal. InTech, 2011.
69. Cheng, B., Tribello, G. A., Ceriotti, M. The Gibbs free energy of homogeneous nucleation: From atomistic nuclei to the planar limit. Journal of Chemical Physics. 2017. Vol. 147, No. 10. C. 104707.
70. Schmelzer, J. The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization: The Vitreous State. Springer Berlin Heidelberg, 1995.
71. Canu, G., Buscaglia, V. Hydrothermal synthesis of strontium titanate:

Thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation mechanisms / Royal Society of Chemistry, 2017. 3867–3891 p.

72. Joshi, U. A., Lee, J. S. Template-free hydrothermal synthesis of single-crystalline barium titanate and strontium titanate nanowires. *Small*. 2005. Vol. 1, No. 12. C. 1172–1176.

73. Oliveira, L. A. S. de, López-Ruiz, R., Pirota, K. R. Multiferroic and heterogeneous ferromagnetic nanowires prepared by sol-gel, electrodeposition, and combined techniques: *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, 2015.

74. HERTL, W. Kinetics of Barium Titanate Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988. Vol. 71, No. 10. C. 879–883.

75. Zhang, S., Jiang, F., Qu, G., та ін. Synthesis of single-crystalline perovskite barium titanate nanorods by a combined route based on sol-gel and surfactant-templated methods. *Materials Letters*. 2008. Vol. 62, No. 15. C. 2225–2228.

76. Dutta, P. K. Hydrothermal synthesis and dielectric properties of tetragonal BaTiO<sub>3</sub>. *Chemistry of materials*. 1994. Vol. 6.9. C. 1542–1548.

77. Vijayalakshmi, R., V. R. Synthesis and characterization of cubic BaTiO<sub>3</sub> nanorods via facile hydrothermal method and their optical properties: *Dig J Nanomater Bios*.

78. Zhang, G., Zhang, X., Yang, T., та ін. Colossal Roomerature Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymer Nanocomposites Using Nanostructured Barium Strontium Titanates. *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, No. 7. C. 7164–7174.

79. Joshi, U. A., Yoon, S., Balk, S., та ін. Surfactant-free hydrothermal synthesis of highly tetragonal barium titanate nanowires: A structural investigation. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. Vol. 110, No. 25. C. 12249–12256.

80. Xie, B., Zhang, H., Kan, H., та ін. Mechanical force-driven growth of elongated BaTiO<sub>3</sub> lead-free ferroelectric nanowires. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, No. 3. C. 2969–2973.

81. Yao, L., Pan, Z., Zhai, J., та ін. Novel design of highly [110]-oriented barium titanate nanorod array and its application in nanocomposite capacitors. *Nanoscale*. 2017. Vol. 9, No. 12. C. 4255–4264.
82. Zhou, Z., Tang, H., Sodano, H. A. Vertically aligned arrays of BaTiO<sub>3</sub> Nanowires. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2013. Vol. 5, No. 22. C. 11894–11899.
83. O. Kovalenko, and A. R. A review of the synthesis of single-crystal 1D perovskite nanostructures by the hydrothermal method. *OAJ Materials and Devices*. 2021. Vol. 5, No. 2.
84. Łencka, M. M., Riman, R. E. Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. *Chemistry of Materials*. 1993. Vol. 5, No. 1. C. 61–70.
85. Yang, S., Zheng, Y. C., Hou, Y., та ін. Formation mechanism of freestanding CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> functional crystals: In situ transformation vs dissolution-crystallization. *Chemistry of Materials*. 2014. Vol. 26, No. 23. C. 6705–6710.
86. Dang, F., Kato, K., Imai, H., та ін. Growth of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in ethanol-water mixture solvent under an ultrasound-assisted synthesis. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 170, No. 1. C. 333–337.
87. Thirumalairajan, S., Girija, K., Hebalkar, N. Y., та ін. Shape evolution of perovskite LaFeO<sub>3</sub> nanostructures: A systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. *RSC Advances*. 2013. Vol. 3, No. 20. C. 7549–7561.
88. Cai, W., Rao, T., Wang, A., та ін. A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, No. 3. C. 4514–4522.
89. Loganathan, A., Manoharan, D., Nesamony, V. J. Cubic phase stabilization of Barium titanate nanorods by rapid quenching technique. *Materials Letters*. 2017. Vol. 186. C. 305–307.
90. Li, Y., Gao, X. P., Pan, G. L., та ін. Titanate nanofiber reactivity: Fabrication of MTiO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, and Ba) perovskite oxides. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009.

C. 4386–4394.

91. Kalyani, V., Vasile, B. S., Ianculescu, A., та ін. Hydrothermal synthesis of SrTiO<sub>3</sub> mesocrystals: Single crystal to mesocrystal transformation induced by topochemical reactions. *Crystal Growth and Design*. 2012. Vol. 12, No. 9. C. 4450–4456.

92. Park, N. H., Wang, Y., Seo, W. S., та ін. Solution synthesis and growth mechanism of SrTiO<sub>3</sub> mesocrystals. *CrystEngComm*. 2013. Vol. 15, No. 4. C. 679–685.

93. Zhan, H., Yang, X., Wang, C., та ін. Multiple nucleation and crystal growth of barium titanate. *Crystal Growth and Design*. 2012. Vol. 12, No. 3. C. 1247–1253.

94. Maxim, F., Vilarinho, P. M., Ferreira, P., та ін. Kinetic study of the static hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> using titanate nanotubes precursors. *Crystal Growth and Design*. 2011. Vol. 11, No. 8. C. 3358–3365.

95. Kimijima, T., Kanie, K., Nakaya, M., та ін. Solvothermal synthesis of shape-controlled perovskite MTiO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr, and Ca) Particles in H<sub>2</sub>O/polyols mixed solutions. *Materials Transactions*. 2014. Vol. 55, No. 1. C. 147–153.

96. Maček Kržmanc, Marjeta, Klement, Dejan, Jančar, Boštjan, Jančar, B. Hydrothermal conditions for the formation of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> particles from potassium titanate and barium salt. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, No. 10.

97. Maček Kržmanc, Marjeta, Bračko, Ines, Bračko, Ines, Bračko, I. The morphology control of BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized in water and a water/ethanol solvent. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96, No. 11.

98. Zhang, G., Zhang, X., Yang, T., та ін. Colossal room-temperature electrocaloric effect in ferroelectric polymer nanocomposites using nanostructured barium strontium titanates. *ACS nano*. 2015. Vol. 9, No. 7. C. 7164–7174.

99. Inada, M., Kurata, S., Enomoto, N., та ін. Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate Rod-like Crystal. *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*. 2016. Vol. 53, No. 12. C. 804–809.

100. Hongo, K., Kurata, S., Jomphoak, A., та ін. Stabilization Mechanism of the



Tetragonal Structure in a Hydrothermally Synthesized BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystal. *Inorganic Chemistry*. 2018. Vol. 57, No. 9. С. 5413–5419.

101. Muñoz-Tabares, J. A., Bejtko, K., Lamberti, A., та ін. Nanostructural evolution of one-dimensional BaTiO<sub>3</sub> structures by hydrothermal conversion of vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Nanoscale*. 2016. Vol. 8, No. 12. С. 6866–6876.

102. Коваленко О.А., Р. А. В. Вплив параметрів синтезу прекурсору BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на співвідношення Ba/Ti для отримання стехіометричного BaTiO<sub>3</sub>. *Современные проблемы физического материаловедения*. 2017. Vol. 26. С. 192 – 200.

103. Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия. Нестехиометрия: 1992. 639с.

104. Fang, Chao, DongXiang Zhou, and S. G. Core-shell structure and size effect in barium titanate nanoparticle. *Physica B: Condensed Matter*. 2011. Vol. 406.6–7. С. 1317–1322.

105. Aghayan, Mehdi, et al. Sol–gel combustion synthesis of Zr-doped BaTiO<sub>3</sub> nanopowders and ceramics: Dielectric and ferroelectric studies. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40.10. С. 16141–16146.

106. Zhu, X., Zhang, Z., Zhu, J., та ін. Morphology and atomic-scale surface structure of barium titanate nanocrystals formed at hydrothermal conditions. *Journal of Crystal Growth*. 2009. Vol. 311, No. 8. С. 2437–2442.

107. Jung, W. S., Min, B. K., Park, J., та ін. Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanate oxalate. *Ceramics International*. 2011. Vol. 37, No. 2. С. 669–672.

108. Kovalenko, O. The influence of the precursor composition on the peculiarities of the barium titanate formation. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2022. Vol. 88, No. 8. С. 66–78.

109. Kovalenko, O. A., Shyrovkov, O. V., Kolesnichenko, V. G., Ragulya, A. V. The Control of the Structure and Size of the Barium Titanate Nanoparticles Prepared by the Oxalate Method. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2023. Vol. 21, No. 2.

110. Lencka, M. M., Riman, R. E. Thermodynamics of the Hydrothermal Synthesis of Calcium Titanate with Reference to Other Alkaline-Earth Titanates. *Chemistry of Materials*. 1995. Vol. 7, No. 1. C. 18–25.
111. Kovalenko, O., Škapin, S. D., Maček Kržmanc, M., та ін. Formation of single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanorods from glycolate by tuning the supersaturation conditions. *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, No. 9. C. 11988–11997.
112. Sasaki, T., Watanabe, M., Komatsu, Y., та ін. Layered Hydrrous Titanium Dioxide: Potassium Ion Exchange and Structural Characterization. *Inorganic Chemistry*. 1985. Vol. 24, No. 14. C. 2265–2271.
113. Zhang, Z., Goodall, J. B. M., Brown, S., та ін. Continuous hydrothermal synthesis of extensive 2D sodium titanate (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) nano-sheets. *Dalton Transactions*. 2010. Vol. 39, No. 3. C. 711–714.
114. Feng, Q., Hirasawa, M., Yanagisawa, K. Synthesis of crystal-axis-oriented BaTiO<sub>3</sub> and anatase platelike particles by a hydrothermal soft chemical process. *Chemistry of Materials*. 2001. Vol. 13, No. 2. C. 290–296.
115. Kong, X., Ishikawa, Y., Shinagawa, K., та ін. Preparation of Crystal-Axis-Oriented Barium Calcium Titanate Plate-Like Particles and Its Application to Oriented Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94, No. 11. C. 3716–3721.
116. Sun, X., Li, Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry - A European Journal*. 2003. Vol. 9, No. 10. C. 2229–2238.
117. Nishizawa, H., Katsube, M. Preparation of BaTiO<sub>3</sub>Thin Films Using Glycolate Precursor. *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. Vol. 131, No. 1.
118. Kovalenko, O., Škapin, S. D., Kržmanc, M. M., Vengust, D., Spreitzer, M., Kutnjak, Z., & Ragulya, A. Formation of single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanorods from glycolate by tuning the supersaturation conditions. *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, No. 9. C. 11988–11997.
119. Williamson, G. K., Hall, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and

wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953. Vol. 1, No. 1. C. 22–31.

120. Patterson, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*. 1939. Vol. 56, No. 10. C. 978–982.

121. Hyun-Kyu Ryu, Jung Shik Heo, Sung-II Cho, Y. S. C. & S. H. M. Degradation of Ba(DPM)<sub>2</sub> during storage in a desiccator for extended periods. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 1999. Vol. 16. C. 774–777.

122. Lutz, H. D. Zur Kenntnis der Erdalkaliäthylate. IR-spektroskopische Untersuchungen an Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Sr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Ba(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1968. Vol. 356, No. 3–4. C. 132–139.

123. Nakamoto, K. *IR Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*: John Wiley & Sons, 1986.

124. Yoko, T., Kamiya, K., Tanaka, K. Preparation of multiple oxide BaTiO<sub>3</sub> fibres by the sol-gel method. *Journal of Materials Science*. 1990. Vol. 25, No. 9. C. 3922–3929.

125. Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*: London: 1963.

126. Day, V. W., Eberspacher, T. A., Frey, M. H., та ін. Barium titanium glycolate: A new barium titanate powder precursor. *Chemistry of Materials*. 1996. Vol. 8, No. 2. C. 330–332.

127. Kamalasanan, M. N., Kumar, N. D., Chandra, S. Structural and microstructural evolution of barium titanate thin films deposited by the sol-gel process. *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 76, No. 8. C. 4603-.

128. Kaur, J., Kotnala, R. K., Verma, K. C. Surfactant free hydrothermal synthesis, electrical, optical and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2012. Vol. 14. C. 219–223.

129. Wang, D., Yu, R., Kumada, N., та ін. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal:

Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11, No. 8.

130. Srilakshmi, Chilukoti, G. Mohan Rao, and R. S. Effect of the nature of a transition metal dopant in BaTiO<sub>3</sub> perovskite on the catalytic reduction of nitrobenzene. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5.57. C. 45965–45973.

131. Bavykin, D. V., Kulak, A. N., Walsh, F. C. Metastable nature of titanate nanotubes in an alkaline environment. *Crystal Growth and Design*. 2010. C. 4421–4427.

132. Zhang, Z., Goodall, J. B. M., Brown, S., та ін. Continuous hydrothermal synthesis of extensive 2D sodium titanate (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) nano-sheets. *Dalton Transactions*. 2010. Vol. 39, No. 3. C. 711–714.

133. Jiang, X., Wang, Y., Herricks, T., та ін. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. *Journal of Materials Chemistry*. 2004. Vol. 14, No. 4. C. 695–703.

134. Wang, Y., Jiang, X., Xia, Y. A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO<sub>2</sub> Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Conditions. *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Vol. 125, No. 52. C. 16176–16177.

135. Qi Feng, Yoshie Ishikawa, Yoji Makita, Y. Y. Solvothermal soft chemical synthesis and characterization of plate-like particles constructed from oriented BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2010. Vol. 118, No. 1374. C. 141–146.

136. Rossum, M. Van. Integrated Circuits. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. 2005. C. 394–403.

137. LaMer, Victor K., and R. H. D. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*. 1950. Vol. 72, No. 11. C. 4847–4854.

138. Li, X., Shih, W. H. Size effects in barium titanate particles and clusters. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. Vol. 80, No. 11. C. 2844–2852.

139. Yamamoto, T., Niori, H., Moriwake, H. Particle-size dependence of crystal

structure of BaTiO<sub>3</sub> powder. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. 2000. Vol. 39, No. 9B. C. 5683–5686.

140. Smith, M. B., Page, K., Siegrist, T., та ін. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO<sub>3</sub>. Journal of the American Chemical Society. 2008. Vol. 130, No. 22. C. 6955–6963.

141. Vasylykiv, O. O., Ragulya, A. V., Klimenko, V. P., та ін. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. III. Chromatographic analysis of barium titanyl-oxalate gaseous decomposition products. Powder Metallurgy and Metal Ceramics 1998 36:11. 1997. Vol. 36, No. 11. C. 575–578.

142. Rivers, J. H., Carroll, K. J., Jones, R. A., & Carpenter, E. E. A copper-polyol complex: [Na<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>][Cu(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications. 2010. Vol. 66, No. Pt 3.

## ДОДАТОК. 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 ретгенофазового аналізу отриманих зразків, проведення розрахунків втрати маси, ОКР, структури сполуки, підготовка рукопису статті) (**моностаття в періодичному фаховому виданні категорії Б**).
4. **Коваленко О.А.** Вплив параметрів синтезу прекурсору 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., Shyrokov, 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 ретгенофазового 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 BaTiO<sub>3</sub> з використанням різних органічних кислот різної концентрації, проведення седиментаційного аналізу, проведення ІЧС 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 BaTiO<sub>3</sub> 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 вне-сок здобувача*: розрахунок складу та приготування суспензій на основі  $\text{BaTiO}_3$  з використанням різних ПАР різної концентрації, проведення седиментаційного аналізу, проведення ІЧС 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. **O. Коваленко**, I. 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.Shyrovkov, 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)

## ПОДЯКА

Вдячність науковому керівнику академіку НАН України, д.т.н.. Андрію Володимировичу Рагулі за постановку мети, наукові консультації, віру, підтримку, час, та допомогу у вирішенні організаційних питань. Вдячність колегам з Інституту Проблем Матеріалознавства ім. Францевича НАН України, а саме: Ірині Дуліній за консультації в модифікації нанопорошку, хімічних питаннях, а також аналізі ІЧ спектрів та РФА; Олександрю Широкову за консультації проведення РФА зразків, а також за допомогу в технічних питаннях; Валерію Колесніченко за консультацію в проведенні ТГА та РФСА зразків; Надії Іванівні Тіщенко за допомогу в хімічних та організаційних питаннях; Тамарі Томілі за консультації в проведенні аналізу ІЧС та Татьяні Лобунець за консультації в визначенні питомої поверхні наночастинок; Сергію Іванченко за підтримку, а також за допомогу в організаційних та технічних питаннях; Сайде Умеровій, Юлії Шишкіній, Дмитру Барановському, Ганні Бородянській, Марині Замулі-Томсовій, Максиму Загорному та іншим колегам відділу 48 за віру та підтримку.

Вдячність партнерам з Інституту Йозефа Стефана (Словенія), а саме: доктору Matjaz Spreitzer за надання умов для синтезу нанопорошків доктору Srečo Škarin за підтримку, консультації, а також проведення СЕМ та РФА аналізів, доктору Marjeta Mašek за консультації, а також ІЧС та ТГ аналізи, Damjan Vengust за TEM аналіз стрижнів BaTiO<sub>3</sub>, доктору Andraz Kosjan за надання умов та консультації щодо вимірювання електрокінетичного потенціалу, професору Zdravko Kutnjak і Hana Ursic за проведення ПСМ досліджень. Подяка партнерам з Університету Гронінгена (Нідерланди), а саме: професору 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 TEM 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-Boddeveld 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. Судаєвській 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.