

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ

О.В. Малышкина, А.И. Иванова, К.С. Карелина, Р.А. Петров

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652

Аннотация: В работе получены и исследованы образцы керамики на основе титаната бария и титаната кальция. Проведен анализ элементного состава полученной керамики. Показано, что в твердый раствор титанат кальция-бария $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ кальций входит с $x < 0,3$. В образцах керамики с $x \geq 0,3$ избыток $CaTiO_3$ рекристаллизуется отдельными зернами. Увеличение концентрации кальция приводит как к уменьшению размера образцов, так и к уменьшению его плотности. Значительное увеличение размера зерен (в несколько раз) керамики $BaTiO_3$ по сравнению с керамикой $CaTiO_3$ приводит к соответствующему увеличению микротвердости образцов.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика титаната бария, бессвинцовые материалы, структура зерен.

1. Введение

Керамика титаната бария $BaTiO_3$ (ТБ) – одна из первых сегнетоэлектрических керамик, полученная еще в середине прошлого века [1, 2]. В связи со сравнительно низкой температурой фазового перехода, по сравнению с температурой керамики цирконата – титаната свинца (ЦТС), для практического применения в качестве пьезоэлектрических преобразователей ее используют только в качестве добавки к системе ЦТС [3, 4]. Недостатком материала ЦТС является высокое содержание свинца, которое создает опасность при обработке, ограничивает применение, и представляет потенциальную экологическую опасность при утилизации. В последние годы, регулирующие органы во всем мире вводят строгие ограничения на использование свинца [5]. В связи с отсутствием бессвинцовых керамик, способных заменить свинецсодержащие на важнейших направлениях их применения, в настоящее время сделано исключение для пьезоэлектриков. Значительные исследования в области бессвинцовых альтернатив ЦТС начались более пятнадцати лет назад. Несмотря на значительные усилия в деле разработки таких материалов, предпринятые за последние 15 лет, равноценной замены материалу ЦТС в настоящее время еще не найдено. Проблема поиска альтернативы материалу ЦТС заставляет вернуться к уже изученным материалам, и путем модификации состава попытаться устранить те недостатки, которые в свое время помешали их широкому практическому применению в качестве пьезопреобразователей. Для керамики $BaTiO_3$ это означает найти

способ повышения температуры фазового перехода.

2. Постановка задачи

Для сегнетоэлектриков со структурной формулой типа $A_xB_yO_z$ температуру фазового перехода можно варьировать путем частичной замены ионов позиций **A** и/или **B**. Уже первые исследования [2, 6] показали, что в твердом растворе титаната – станната бария увеличение концентрации олова понижает температуру фазового перехода. К аналогичному результату приводит и частичная замена ионов бария ионами стронция [6]. Легирование редкоземельными металлами также не привело к значимому результату [7].

Выбор, какой ион каким заменять был сделан нами из следующих рассуждений. Температурные исследования твердых растворов ниобата бария-стронция и ниобата бария кальция показали [8, 9], что состав, в которых ионы бария заменяются ионами кальция имеют более высокие температуры Кюри. В связи с этим нами был сделан выбор о частичной замене ионов бария ионами кальция. На первом этапе исследований необходимо было выяснить, в каких отношениях бария к кальцию возможно существование твердого раствора титаната бария-кальция.

Целью настоящей работы являлось получение образцов керамики твердого раствора титаната бария – кальция ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$) в различных процентных соотношениях бария и кальция (с $x=1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ и 0).

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Синтез исходных составов $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$ осуществлялся отдельно по стандартной керамической технологии при температурах 1350°C и 700°C соответственно. Смешивание в определенных пропорциях порошков $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$ происходило перед прессованием образцов. Образцы $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ спекались при $T=1300^\circ\text{C}$.

Несмотря на то, что все заготовки имели диаметр 10,4 мм, после спекания размер образцов различался (см. рис. 1). Увеличение концентрации кальция привело к более темному цвету образца и к уменьшению размера (т.е. к большей усадке образцов в процессе спекания), но плотность при этом также уменьшилась (см. Таблицу 1).

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе (JEOL 6510LV) в ЦКП ТвГУ. Элементный состав определялся методом энергодисперсионного анализа (Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments) в режиме отраженных электронов (ВЕС), позволяющем выявлять композиционный контраст. В

ходе эксперимента нами были получены и обработаны спектры, полученные с поверхности образцов в отдельных зернах и суммарный по прямоугольной области. Результаты представлены на рис. 2-8.

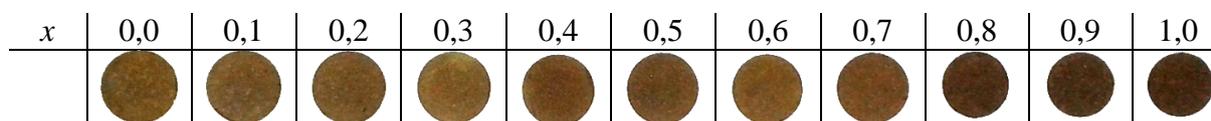
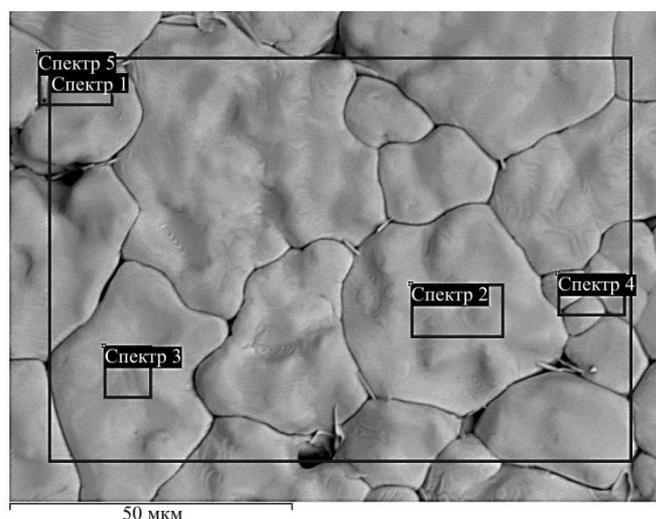


Рис. 1. Внешний вид образцов керамики $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$.

Таблица 1. Характеристики образцов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$.

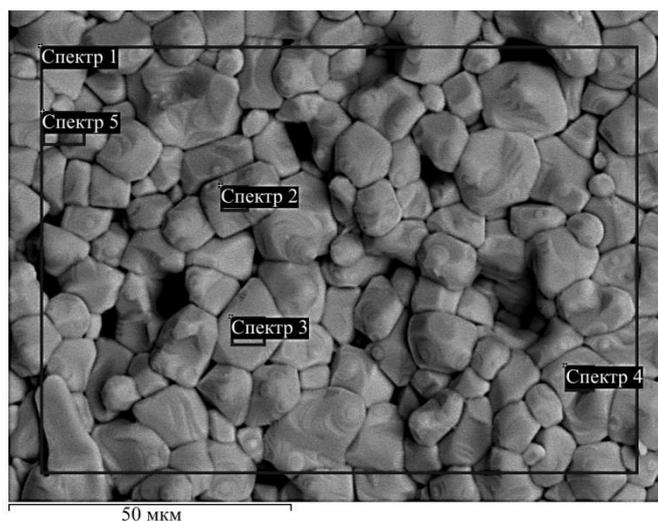
x	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
Диаметр, мм	8.5	8.7	8,7	9,4	9,4	9.6	9,6	10,0	10,1	10,1	10.0
Плотность, г/см ³	3,2	3,4	3,4	3,6	3,6	3,6	3,6	3,8	4,2	4,2	4,2
Средний размер зерна, мкм	12,1	12,3	7,6* 14,0	7,5* 20,8	7,5* 14,1	7,4* 16,2	7,4* 16,9	6,6* 19,4	– 28,6	– 24,4	– 32,3

* – размер зерен, содержащих только $CaTiO_3$



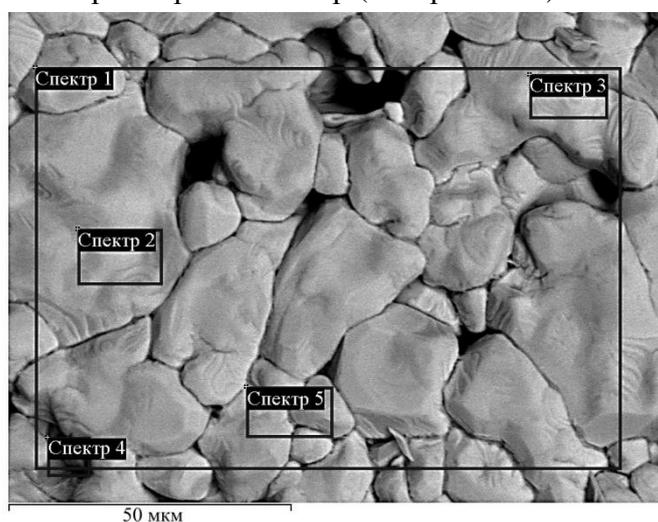
Спектр	O	Ti	Ba
1	65,2	17,4	17,4
2	64,1	18,3	17,6
3	66,9	16,6	16,5
4	63,6	18,6	17,8
5	65,0	18,1	16,9
Среднее	65,0	17,8	17,2

Рис. 2. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $BaTiO_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).



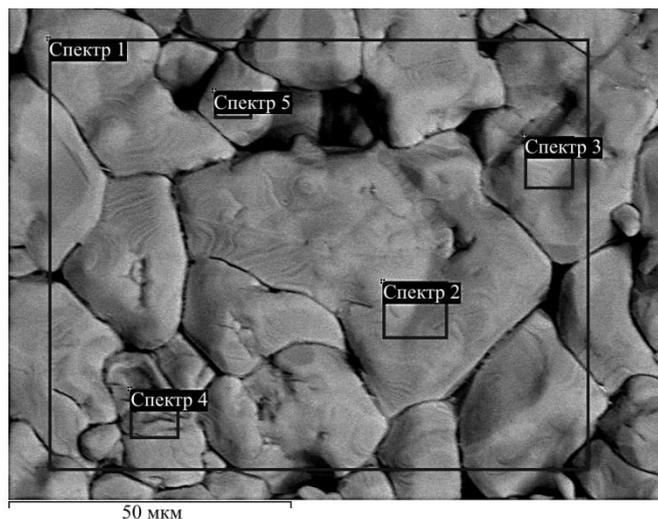
Спектр	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>
1	69,4	15,9	14,7
2	72,4	13,9	13,7
3	64,7	17,7	17,6
4	69,5	15,4	15,1
5	72,5	14,1	13,4
Среднее	69,7	15,4	14,9

Рис. 3. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $CaTiO_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).



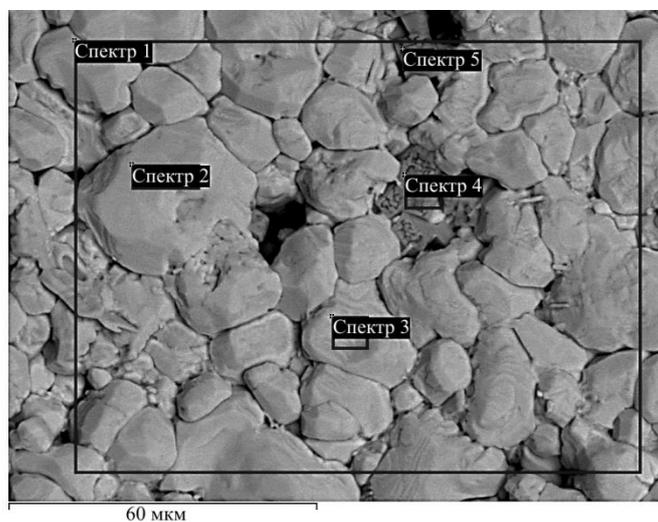
Спектр	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Ba</i>
1	64,8	1,4	17,5	16,3
2	62,8	1,2	19,1	16,9
3	61,0	1,4	19,6	18,0
4	65,3	1,1	17,5	16,1
5	68,2	1,2	15,9	14,7
Среднее	64,4	1,3	17,9	16,4

Рис. 4. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).



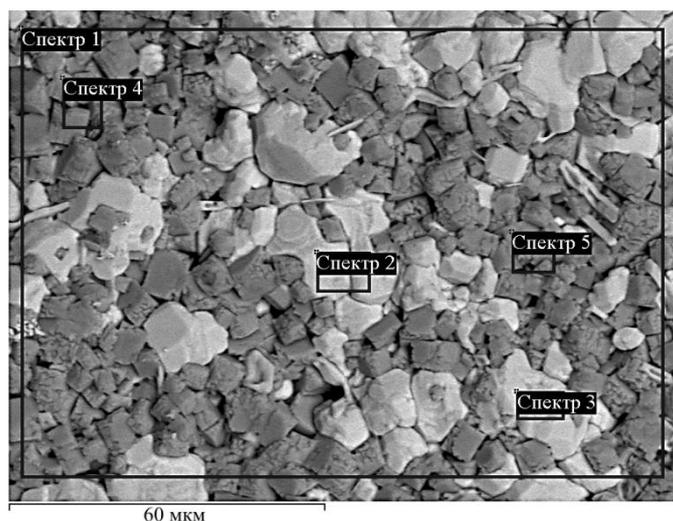
Спектр	O	Ca	Ti	Ba
1	65,1	1,9	17,8	15,2
2	63,2	2,0	18,7	16,2
3	64,8	1,9	18,0	15,3
4	72,2	0,8	19,5	7,5
5	69,9	1,8	15,2	13,0
Среднее	67,1	1,7	17,8	13,4

Рис. 5. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).



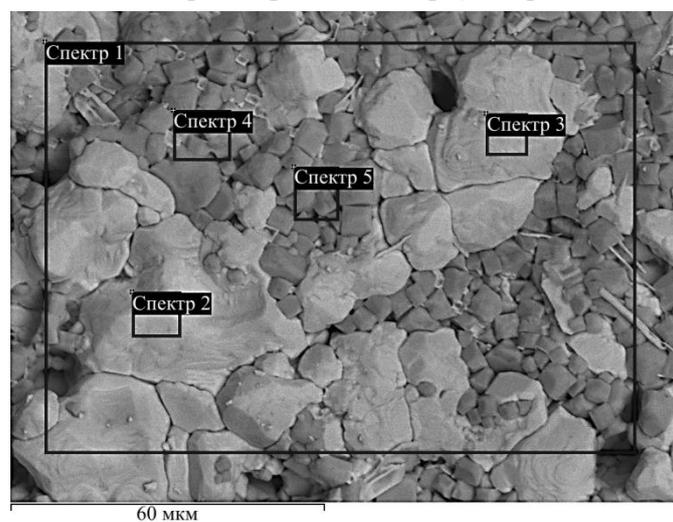
Спектр	O	Ca	Ti	Ba
1	66,4	4,2	16,6	12,7
2	63,5	4,0	18,6	14,0
3	61,9	4,2	19,2	14,6
4	68,7	14,2	17,2	
5	70,9	12,9	16,2	

Рис. 6. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).



Спектр	O	Ca	Ti	Ba
1	65,8	11,4	17,2	5,6
2	63,2	4,4	18,4	14,0
3	64,0	4,4	17,9	13,7
4	70,9	13,3	15,8	
5	67,2	14,8	18,0	

Рис. 7. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $Ba_{0,5}Ca_{0,5}TiO_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).



Спектр	O	Ca	Ti	Ba
1	65,1	9,3	17,0	8,7
2	68,5	3,7	15,0	12,9
3	61,9	4,5	18,4	15,2
4	72,3	12,4	15,3	
5	65,1	15,3	19,6	

Рис. 8. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $Ba_{0,3}Ca_{0,7}TiO_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).

Увеличение концентрации кальция приводит к образованию в образцах двух разных типов зерен, отличающихся по окраске и

морфологии (см. изображения на рис. 6-8). Измерения молярных концентраций элементов в данном случае показали, что более темные зерна содержат только $CaTiO_3$, тогда как светлые представляют собой твердый раствор $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x < 3$). Размер зерен состава $CaTiO_3$ (см. Таблицу 1, отмечены *) в два раза меньше, чем у твердого раствора $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$. Причем структура этих зерен отличается от структуры зерен чистой керамики $CaTiO_3$ (см. рис. 3, 7, 8).

Несмотря на различие в размере зерен, ступени роста, возникающие в процессе рекристаллизации на поверхности зерен керамики $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$ и $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$ идентичны (см. рис. 9). В тоже время, у керамики с $x \geq 3$ аналогичные ступени роста наблюдаются только на поверхности зерен, состава $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (см. рис. 10). Такие зерна имеют неправильную форму и плотное прилегание друг к другу. В тоже время зерна, состоящие только из $CaTiO_3$, имеют на поверхности «лабиринтную» структуру (см. рис. 11), которую можно интерпретировать как островковую кристаллизацию, когда рост зерна осуществляется не равномерно по всей поверхности. Форма этих зерен приближена к кубической, прилегают они друг к другу не плотно, образуя достаточно большое количество пустот.

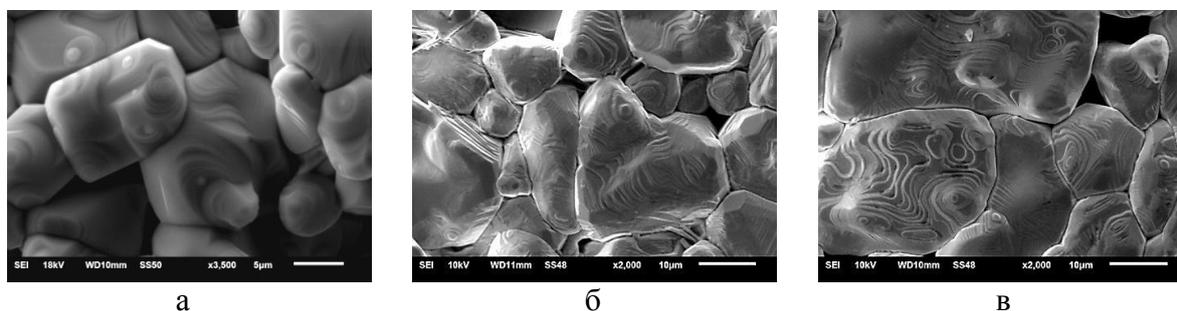


Рис. 9. Ступени роста керамики $CaTiO_3$ (а), $Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$ (б) и $BaTiO_3$ (в). Режим вторичных электронов (SEI), масштабная метка 5 (а) и 10 (б, в) мкм.

Измерение микротвёрдости по Виккерсу (вдавливанием алмазной пирамиды) показало (см. Таблицу 2), что микротвёрдость керамики чистого титаната кальция почти в 3 раза меньше, чем у чистого титаната бария. В тоже время для твердого раствора титаната кальция-бария она уменьшается не значительно. Поскольку размер зерен у керамики $CaTiO_3$ значительно меньше, чем у керамики $BaTiO_3$ и $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$, то можно сделать вывод, что увеличение размера зерен приводит и к увеличению микротвёрдости образцов. Расчет числа микротвёрдости H производился по формуле: $H = P/[d^2/1,854]$, где P – нагрузка на пирамиду, кг (в эксперименте $P = 0,2$ кг), d – среднее значение длины обеих диагоналей

отпечатка пирамиды (мм) (см. рис. 12).



Рис. 10. Ступени роста керамики $Ba_{0,5}Ca_{0,5}TiO_3$. Режим ВЕС (а) и SEI (б), масштабная метка 10 мкм. Темные зерна (а) – $CaTiO_3$.

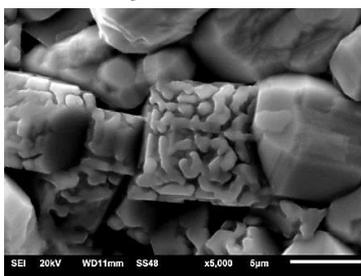


Рис. 11. Структура зерна $CaTiO_3$, входящего в состав керамики $Ca_xBa_{1-x}TiO_3$ с $x \geq 0,3$, масштабная метка 5 мкм.

Таблица 2. Число микротвердости образцов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$.

Состав	$CaTiO_3$	$Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$	$BaTiO_3$
H , кг/мм ²	115 ± 20	270 ± 20	320 ± 20

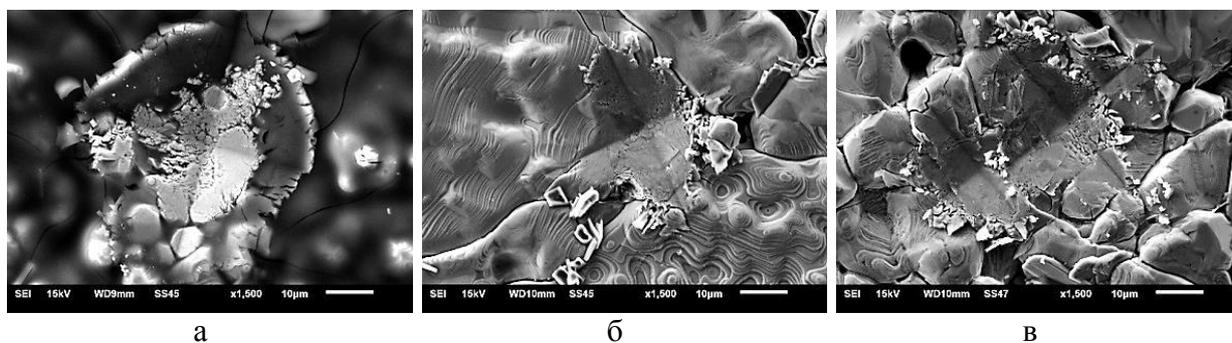


Рис. 12. Изображения отпечатков пирамиды на образцах керамики: а – $CaTiO_3$; б – $BaTiO_3$; в – $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$. Масштабная метка 10 мкм.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что процесс рекристаллизации зерен для твердого раствора $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ возможен только при $x < 0,3$. Когда же концентрация $CaTiO_3$ в исходной заготовке превышала соответствующее значение, он начинал кристаллизоваться в процессе спекания в отдельные зерна. Интересно отметить, что согласно работе [10], ниобат бария – кальция ($Ca_xBa_{1-x}Nb_{0,2}O_6$) также существует в

кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0,2 < x < 0,4$.

Библиографический список:

1. **Окадзаки, К.** Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки; пер. с японского М.М. Богачихина, Л.Р. Зайонца. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
2. **Смоленский, Г.А.** Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станата бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов. // Журнал технической физики. – 1954. – Т. 24. – № 8. – С. 1375-1386.
3. *Advanced piezoelectric materials. Science and technology* / ed. by K. Uchino. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2010. – 696 p.
4. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
5. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.
6. **Смоленский, Г.А.** Фазовые переходы в некоторых твердых растворах, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // Доклады Академии Наук СССР. – 1954. – Т. ХСVI. – № 1. – С. 53-54.
7. **Buscaglia, M.T.** Influence of foreign ions on the crystal structure of $BaTiO_3$ / M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – V. 20. – I. 12. – P. 1997-2007. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00076-5.
8. **Lukasiewicz, T.** Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties. / T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, et al. // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – I. 7. – P. 1464-1469. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233.
9. **Малышкина, О.В.** Пироэлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария / О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1763-1766. DOI: 10.1134/S1063783414090194.
10. **Eßer, M.** Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x = 0,28$; CBN – 28) / M. Eßer, M. Burianek, D. Klimm, M. Mühlberg // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 240. – I. 1-2. – P.1-5. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)00868-0.

References:

1. **Okadzaki, K.** Tekhnologiya keramicheskikh dielektrikov [Ceramic dielectric technology] / K. Okadzaki; per. s yaponskogo M.M. Bogachikhina, L.R. Zaiontsa. – M.: Ehnergiya, 1976. – 336 p. (In Russian).
2. **Smolenskii, G.A.** Segnetoehlektricheskie svoistva tverdykh rastvorov stanata bariya v titanate bariya [Ferroelectric properties of solid solutions of barium stanate in barium titanate] / G.A. Smolenskii, V.A. Isupov. // Zhurnal tekhnicheskoi fiziki. – 1954. – V. 24. – № 8. – P. 1375-1386. (In Russian).
3. **Uchino, K.** *Advanced piezoelectric materials. Science and technology* / K. Uchino. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing, 2010. – 688 p.
4. **Golovnin, V.A.** Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov [Physical foundations, research methods and practical application of piezo]

- materials] / V.A. Golovnin, I.A. Kaplunov, B.B. Ped'ko, O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova. – M.: TEKHNOSEFERA, 2013. – 272 p. (In Russian).
5. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.
6. **Smolenskii, G.A.** Fazovye perekhody v nekotorykh tverdykh rastvorakh, obladayushchikh segnetoelektricheskimi svoystvami [Phase transitions in some solid solutions with ferroelectric properties] / G.A. Smolenskii, V.A. Isupov // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1954. – V. XCVI. – № 1. – P. 53-54. (In Russian).
7. **Buscaglia, M.T.** Influence of foreign ions on the crystal structure of $BaTiO_3$ / M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – V. 20. – I. 12. – P. 1997-2007. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00076-5.
8. **Lukasiewicz, T.** Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties. / T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, et al. // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – I. 7. – P. 1464-1469. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233.
9. **Malyshkina, O.V.** Pyroelectric and dielectric properties of calcium barium niobate single crystals / O.V. Malyshkina, V.S. Lisitsin, J. Dec, T. Łukasiewicz // Physics of the Solid State. – 2014. – V. 56. – I. 9. – P. 1824-1827. DOI: 10.1134/S1063783414090194.
10. **Eßer, M.** Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x=0,28$; CBN–28) / M. Eßer, M. Burianek, D. Klimm, M. Mühlberg // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 240. – I. 1-2. – P.1-5. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)00868-0.

Original paper

STRUCTURE FEATURES OF BARIUM AND CALCIUM TITANATE CERAMICS

O.V. Malyshkina, A.I. Ivanova, K.S. Karelina, R.A. Petrov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652

Abstract: Samples of ceramics based on barium titanate and calcium titanate were obtained and studied. We have analyzed the elemental composition of the obtained composite. It is shown that calcium-barium titanate $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ solid solution contains calcium with $x < 0,3$. In ceramic samples with $x \geq 0,3$, an excess of $CaTiO_3$ was recrystallized in individual grains. An increase in the concentration of calcium leads to both a decrease in the size of the samples and a decrease in its density. An increase in the grain size (by several times) of the $BaTiO_3$ ceramics in comparison with the $CaTiO_3$ ceramics leads to a corresponding increase in the microhardness of the samples.

Keywords: *barium titanate piezoelectric ceramics, lead-free materials, grain structure.*

*Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, начальник отдела диссертационных советов и докторантуры управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

Карелина Кристина Сергеевна – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Петров Роман Андреевич – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Full Professor, Head of the Department of Dissertation Councils and Doctorate Studies, Scientific Research Department, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent of the Applied Physic Department, Tver State University

Krisnina S. Karelina – student, Tver State University

Roman A. Petrov – student, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 15.08.2020; после рецензирования/ revised: 4.09.2020; принята/accepted 15.09.2020.