

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Михайлович Василь Васильович**

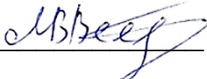
УДК 621.315.61-022.513.2:621.38

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ПРОЕКТУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДНИХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ**  
**МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПРИСТРОЇВ**

104 – фізика та астрономія

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  В.В. Михайлович

Наукові керівники: Фочук Петро Михайлович, доктор хімічних наук, професор  
та Фодчук Ігор Михайлович, доктор фізико-математичних наук, професор

Чернівці – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Михайлович В.В.* Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2023.

Сьогодні діелектричні матеріали відіграють ключову роль у передових електронних пристроях, таких як, конденсатори, суперконденсатори, сенсори, транзистори, тощо. В контексті нинішньої тенденції до мінімізації розмірів, підготовка та функціоналізація нанорозмірних діелектричних матеріалів є одним із пріоритетних напрямків дослідження. Серед широкого спектру діелектриків одним із найцікавіших є матеріали з високою діелектричною сталою, так звані матеріали з високою константою діелектричної проникності (high-k). Одними з найбільш яскравих представників висококонстантних матеріалів є оксидні діелектрики, до яких можна віднести перовскіти барію титанату та шпінелі на основі хромітів. Ці два типи сполук викликають зростаючий інтерес, оскільки вони володіють високою діелектричною сталою, фероелектричною, п'єзоелектричною, піроелектричною та іншими властивостями, що робить їх ідеальними кандидатами для застосування в мікро- та наноелектроніці.

В цьому контексті, дана дисертація зосереджується на підготовці, функціоналізації та інтеграції нанорозмірних перовскітів типу  $\text{BaTiO}_3$  та шпінелей типу  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  у плоскі конденсатори з високим значенням константи діелектричної проникності.

Дисертація організована наступним чином;

У **вступі** обґрунтовано вибір теми та актуальність дисертаційного дослідження, вказано його зв'язок з науковими програмами та темами, сформульовано мету та завдання дисертації, вказане її наукове та практичне

значення, наведено інформацію про публікації й особистий внесок здобувача, апробацію результатів роботи, її структуру й обсяг.

**Розділ 1** складається з чотирьох основних частин: (i) сучасний стан досліджень, (ii) властивості нанорозмірних діелектричних оксидних частинок, (iii) методи наноструктурування та організації діелектричних наночастинок у вигляді тонких плівок та (iv) інтеграція діелектричних наночастинок в електронні пристрої в якості активних компонентів. Розділ закінчується висновками. У під розділі (i) найбільш актуальні методи синтезу діелектричних оксидних наночастинок і вплив морфології та граней частинок на їхні фізичні властивості. У під розділі (ii) представлені діелектричні, оптичні, сегнетоелектричні, п'єзоелектричні властивості нанорозмірних частинок діелектричних оксидів. У під розділі (iii) описано методи наноструктурування та організації діелектричних наночастинок в однорідні тонкі плівки. У під розділі (iv) проілюстровано застосування матеріалів діелектричного типу в пристроях накопичення енергії, конденсаторах, суперконденсаторах, транзисторах та інших пристроях.

У розділі 2 описано основні методи, що використовувалися для характеристики діелектричних оксидних наноматеріалів. Так, для аналізу морфології наночастинок використовували скануючу електронну мікроскопію та просвічуючу електронну мікроскопію. Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є та/або Раманівська спектроскопія, що зазвичай використовуються для отримання доступу до вібраційних властивостей кристалічної структури, безпосередньо пов'язаних з хімічними зв'язками аналізованих сполук. Ці методи також використовуються для аналізу функціоналізації поверхні. X - променева порошкова дифракція та енергодисперсійна X променева спектроскопія використовуються для елементного та структурного аналізу. Імпеданс спектроскопія був використаний для оцінки властивостей переносу заряду. Для характеристики п'єзоелектричних властивостей на рівні окремих частинок використовувався метод п'єзоелектричної силової мікроскопії.

**Розділ 3** присвячено синтезу та характеристиці діелектричних систем наночастинок типу перовскіту. Зокрема, експериментальним шляхом було отримано ряд систем наночастинок титанату барію з контрольованою морфологією та розміром: кубічні наночастинки (середній розмір близько 15 нм), усічені кубоїдальні наночастинки (середній розмір близько 100 нм) та усічених ромбододекаедричних наночастинок (середній розмір близько 110 нм). Слід зазначити, що наночастинки з усіченою ромбододекаедричною та усіченою кубоїдальною морфологією  $\text{BaTiO}_3$  були отримані та описані вперше. Досліджено вплив морфології частинок на діелектричні властивості наночастинок на основі титанату барію. В результаті отримано наступні значення діелектричної проникності: для кубічних наночастинок із середнім розміром близько 15 нм діелектрична проникність становить 54 - 265, для усічених ромбододекаедричних наночастинок розміром 110 нм 95-1625, а для усічених кубоїдальних наночастинок розміром 100 нм - від 375 до 8734 в діапазоні частот від 1 МГц до 1 Гц. Крім того, досліджено температурну залежність діелектричної проникності. ІЧ-Фур'є аналіз показав успішну функціоналізацію поверхні олеїною кислотою, що в подальшому дозволило приготувати стабільні колоїдні розчини для осадження тонких плівок і виготовлення пристроїв. Порошкова X-променева дифракція та Раманівська спектроскопія показали, що всі зразки кристалізуються в тетрагональну фазу. Наявність постійної фероелектричної поляризації на рівні окремих частинок була доведена за допомогою п'єзоелектричної силової мікроскопії при прикладеному зовнішньому полі від -15 до 15 В.

У **розділі 4** описано методику варіювання морфологією систем типу шпінелі та її вплив на діелектричні властивості. Для отримання нанокристалів  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  і  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  було використано метод золь-гель автогоріння. Результати експерименту свідчать, що на розмір, ширину забороненої зони та діелектричні властивості отриманих наночастинок шпінелі впливають декілька факторів, зокрема час горіння гелю, температура горіння та ентальпія горіння твердого хелатно-зв'язуючого агента. Однак, незважаючи на успішний синтез обох типів



наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  з контрольованою морфологією, лише наночастинки цинк хроміту були обрані для використання в якості активного компонента при виготовленні конденсаторів. Це було мотивовано високими значеннями діелектричної проникності, отриманими в діапазоні від 400 (при 10 МГц) до 1500 (при 10 Гц).

**Розділ 5** ілюструє, зокрема інтеграцію наночастинок типу шпінелі та перовскіту в електронні пристрої. Першим кроком на цьому шляху була функціоналізація поверхні наночастинок з метою отримання стабільних суспензій, які будуть використовуватися для осадження тонких плівок. Для виготовлення тонких плівок були використані два методи, а саме: діелектрофорез та “drop casting”. Незважаючи на те, що метод діелектрофорезу дозволяють отримувати тонкі плівки з високим ступенем впорядкованості наночастинок, цей методи обмежений неперервністю тонких шарів на великих поверхнях. Цю проблему було подолано за допомогою методу “drop casting”. Для наноматеріалів перовскіту та шпінелі товщина отриманих тонких плівок варіюється від 400 нм до 4300 нм. Якість поверхні та елементний склад плівок було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного X-променевого аналізу. Наступним кроком після визначення характеристик тонких плівок було виготовлення конденсаторів шляхом осадження срібних електродів на обидві сторони діелектричних плівок. Ефективність виготовлених конденсаторів було досліджено методом імпеданс спектроскопії. Таким чином, ми отримали наступні значення електричної ємності: 1 нФ для конденсатора на основі  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , 200 нФ для конденсаторів на основі усічених кубоїдальних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  і 2 нФ для конденсаторів на основі усічених ромбододекаедричних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ .

### **Практичне значення отриманих результатів**

Отримані результати дослідження мають велике практичне значення. Серія наносистем із контрольованими параметрами, які були створені, відкриває нові можливості у сфері мікро- та наноелектроніки. Особливо важливо відзначити

методику контрольованого синтезу нанокристалів з високою діелектричною сталою, яка дозволить застосовувати ці системи у вигляді компонентів для конденсаторів, суперконденсаторів, транзисторів, сенсорів та інших мікро- та нанорозмірних пристроїв.

Систематичний підхід до методик синтезу наноматеріалів в цій роботі дозволяє встановлювати ключові фактори і умови, за яких можна досягти не лише певної морфології наноструктур, але й комплексно покращити їхні діелектричні властивості. Це відкриває перспективи для створення нових матеріалів з різноманітними морфологіями, що в свою чергу розширює спектр їхнього практичного використання.

Запропонована методика нанесення тонких плівок також має велике значення, оскільки вона дозволяє отримувати високоякісні плівки на основі різних типів наночастинок. Ця методика не потребує значних енергетичних витрат, спеціалізованого обладнання чи специфічних умов, що робить її доступною та практично застосовною в різних сферах науки та технологій.

**Ключові слова:** розмір нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$ , діелектричні оксидні матеріали, електричні властивості, Фур'є перетворюючий інфрачервоний спектр (спектроскопія), легована кераміка, мікроструктура (густина), фероелектричний фазовий перехід, УФ-Вид оптичне поглинання, (ТГц) Раманівська – спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), X – променева дифракція (ХПД), структура, каталіз, метод золь-гель само-загоряння, наночастинки  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (шпінельного – типу)

## ABSTRACT

*Mykhailovych V. V.* Design and production of oxide dielectric materials at the nanometric scale for electronic devices.

Thesis on search for the Doctor of Philosophy degree in specialty 104 «Physics and Astronomy». - Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2023.

Nowadays, dielectric materials play a key role in main electronic devices, like for example capacitors, supercapacitors, sensors, field effect transistors, etc. Towards the minimalization trend, the preparation and functionalization of nanoscale dielectric materials are of primary interest. Among a wide range of dielectrics, one of the most interesting are the materials with high dielectric constant, also called high-k materials. One of the brightest representatives of high-k materials are oxide-based dielectrics, from which barium titanate perovskites and metal chromite spinels can be figured out. These two types of compounds show a growing interest as they possess high dielectric, ferroelectric, piezoelectric, pyroelectric and other properties, which makes them a perfect candidate for application in micro- and nano-electronics.

In this context, the present thesis focusses on preparation, functionalization and integration of nanoscale perovskite-type  $\text{BaTiO}_3$  and spinel-type  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  in planar high-k capacitors.

The thesis is organized as following;

**The Introduction** justifies the relevance of the topic of the dissertation research, indicates its connection with scientific programs, plans and topics, formulates the purpose and tasks of the dissertation, emphasizes its scientific and practical significance, presents information about the publications and personal contribution of the recipient, approves the project results, their structure and amount.

**Chapter 1** is structured in four main sections which consist of (i) state of the art, (ii) properties of nanosized dielectric oxide particles; (iii) nanostructuration and organization methods of dielectric nanoparticles as thin films and (iv) integration of dielectric nanoparticles in electronic devices as active elements. The chapter ends with partial conclusions. In section (i) are presented the most relevant synthesis methods of dielectric oxide nanoparticle systems and the influence of the particles morphology onto their physical properties. In the section (ii) the dielectric, optical, ferroelectric, piezoelectric, properties of nanosized dielectric oxide particles are presented. Section (iii) describes the nanostructuration and organization methods of dielectric nanoparticles into uniform continues thin films. In the section (iv) is illustrated the application of dielectric

type materials in energy storage devices, capacitors, supercapacitors, field effect transistors and other devices.

**Chapter 2** describes the main techniques used for dielectric oxide nanomaterials characterization. Thus, Field-emission Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy have been used in order to analyze the nanoparticles morphology. Fourier Transform Infrared and/or Raman Spectroscopy are usually used to get access at the vibrational properties of the crystallographic structure directly related with the chemical bonds of the analyzed compounds. These techniques have been also used in the analysis of the surface functionalization. X-ray powder diffraction and Energy-dispersive X-ray spectroscopy are used for elemental and structural analysis. Broadband Dielectric Spectroscopy technique has been used to evaluate the charge transport properties. Piezoresponse Force Microscopy (PFM) analyses were used to characterize the piezoelectric properties at single particle level.

**Chapter 3** is devoted to synthesis and characterization of perovskite-type dielectric nanoparticle systems. Thus, a series of barium titanate nanoparticles systems have been obtained, with controlled morphology and size: cubic nanoparticles (with the mean size of about 15 nm), edge-truncated cuboidal nanoparticles (with the mean size of about 100 nm) and truncated rhombic dodecahedron (with the mean size of about 110 nm). It has to be mentioned here that the truncated rhombic dodecahedron and cuboidal edge-truncated morphologies for BaTiO<sub>3</sub> has been obtained and described for the first time. The impact of particles morphology on the dielectric properties of barium titanate-based nanoparticles was investigated. Consequently, we obtained the following values for the dielectric permittivity: for cubic nanoparticles with a mean size of about 15 nm, the permittivity is between 54-265, for 110 nm truncated rhombic dodecahedron particles, it is 95-1625, and for 100 nm sized edge truncated cuboidal nanocrystals, it ranges from 375 to 8734 in a range of frequencies between 1MHz and 1Hz. Moreover, the temperature dependence of the dielectric permittivity has been also investigated. FTIR analyses revealed the successful surface functionalization with oleic acid which farther allow the preparation of stable inks for thin film deposition and devices fabrication. Powder X-ray

diffraction (XRD) and Raman spectroscopy reveal that all samples are crystalized in tetragonal phase. The presence of a permanent polarization at single particle level has been proved by PFM measurements under ab applied external field spanning from -15 to 15V.

**Chapter 4** describes the methodology of morphology tailoring in spinel type systems and its impact on the dielectric properties. The sol gel auto-combustion method has been used to prepare  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  nanocrystals. The experimental results strongly suggest that several factors, including the burning time of gel, the combustion temperature, and the enthalpy of combustion of the solid chelating/fuel agents, influence the size, band gap and dielectric properties of the obtained spinel nanoparticles. However, despite the successful synthesis of both types of  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  nanoparticles with controlled morphology, only zinc chromite nanoparticles were chosen to be used as active element in planar capacitors fabrication. This has been motivated by the high values obtained for the dielectric constant which ranges from 400 (at 10 MHz) to 1500 (at 10 Hz).

**Chapter 5** is dedicated to the integration of the spinel and perovskites nanoparticles in electronic devices. First step on this road was the surface functionalization of the nanoparticles in order to obtain a stable ink suspensions which will be used for the thin films deposition. Various methods were used for the thin film fabrication, namely drop casting, dielectrophoresis and spin coating. Despite the dielectrophoresis and spin coating methods allowed as to obtain thin films with a high order degree of the nanoparticles, these techniques are limited by the continuity of the thin layers on large surfaces. This issue has been overcome by using drop casting method. For both, perovskite and spinel nanomaterials the thickness of the prepared thin films vary from 400 nm to 4300 nm. The surface quality and elemental composition of the films has been investigated by Field-emission Scanning Electron Microscopy, and EDX analyses. As a next step, after elaboration of characterization of thin films the planar capacitors have been fabricated by deposition of silver electrodes onto the both sides of the dielectric films. The performance of the fabricated planar capacitors was studied by Broadband

Dielectric Spectroscopy. Thus, we obtained the following values for the electrical capacitance: 1 nF for ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based capacitor, 200 nF for cuboidal BaTiO<sub>3</sub> based capacitors and 2 nF for the truncated rhombic dodecahedron BaTiO<sub>3</sub> based capacitors.

### **Practical significance of the obtained results**

The results of the study are of great practical importance. The series of nanosystems with controlled parameters that have been obtained opens up new opportunities in the field of micro- and nanoelectronics. It is especially important to note the method of controlled synthesis of nanocrystals with high dielectric constant, which will allow the use of these systems as active components for capacitors, supercapacitors, transistors, sensors, and other micro- and nanoscale devices.

The systematic approach to nanomaterials synthesis methods in this work allows us to identify the key factors and conditions under which it is possible to achieve not only a certain morphology of nanostructures but also to comprehensively improve their dielectric properties. This opens up prospects for the development of new materials with various morphologies, which in turn expands the range of their practical use.

The proposed method of thin film deposition is also of great importance, as it allows to obtain high-quality films based on different types of nanoparticles. This technique does not require significant energy costs, specialized equipment, or specific conditions, which makes it accessible and practically applicable in various fields of science and technology.

### **Список публікацій за темою дисертації**

*Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та Scopus:*

1. Moradi, P., Taheri-Nassaj, E., Yourdkhani, A., Mykhailovych, V., Diaconu, A. and Rotaru, A., 2023. Enhanced energy storage performance in reaction-sintered AgNbO<sub>3</sub> antiferroelectric ceramics. *Dalton Transactions*, 52(14), pp.4462-4474. (Scopus, Web of Science) (Q1)
2. Mihai, L., Caruntu, G., Rotaru, A., Caruntu, D., Mykhailovych, V., Ciomaga, C.E., Horchidan, N., Stancalie, A. and Marcu, A., 2023. GHz-THz Dielectric Properties of

Flexible Matrix-Embedded BTO Nanoparticles. *Materials*, 16(3), p.1292. ISSN: 1996-1944 (Scopus, Web of Science) (Q2)

3. Kavey, B.D., Caruntu, D., Mykhailovych, V. and Caruntu, G., 2022. Ferroelectric monodisperse La-doped barium titanate cuboidal nanocrystals prepared by a solvothermal route. *CrystEngComm*, 24(40), pp.7089-7102. (Scopus, Web of Science) (Q2)

4. Mykhailovych, V., Kanak, A., Cojocaru, Ş., Chitoiu-Arsene, E.D., Palamaru, M.N., Iordan, A.R., Korovyanko, O., Diaconu, A., Ciobanu, V.G., Caruntu, G. and Lushchak, O., 2021. Structural, Optical, and Catalytic Properties of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method. *Catalysts*, 11(12), p.1476. (Scopus, Web of Science) (Q2)

*Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації*

5. Михайлович В.В., Михайлович М.П., Фочук П.М., Халавка Ю.Б., 2020, Вплив температури горіння хелатно-зв'язувального агента на морфологію наночастинок ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Науковий вісник Чернівецького університету. - Випуск 827.: Хімія. – Чернівці, 2020 – сторінки -23-27

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. V. Mykhailovych, G. Caruntu, I-M. Risca, A. Graur, A. Diaconu, A. Rotaru. Colloidal solution based BaTiO<sub>3</sub> thin films, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 08-15, 2022, Dubrovnik, Croatia. P. 165-167.

2. V. Mykhailovych, A. Graur, A. Diaconu, Y. Khalavka, A. Rotaru. Multiferroic Materials as Active Components for Electronic Devices. *IX International Scientific-Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems* 21-23 October 2021, Chernivtsi-Suceava (Ukraine-Romania). P. 48.

3. V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Mykhailovych, etc., Synthesis of uniform ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spherical nanoparticles: *Nanotechnology and nanomaterials*: Abstract book of international research and practice conference, 27-30 August 2019. Lviv, Ukraine. P. 263.

4. Михайлович В.В., Михайлович М.П., Канак А.І., Халавка Ю.Б. Дослідження впливу температури та часу термообробки на морфологію наночастинок  $ZnCr_2O_4$ . *Лашкарівські читання – 2019*, 3-5 квітня 2019, Київ, Україна, с. 27 – 28.
5. V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Starchuk., P. Fochuk. Synthesis of  $ZnCr_2O_4$  nanoparticles with certain size and morphology, *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials*, 27 – 30 August 2018. Kyiv, Ukraine, P. 237.
6. Михайлович В., Михайлович М., Канак А., Халавка Ю., Фочук П. Синтез та характеристика наночастинок  $CoCr_2O_4$ . *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*: Збірник наукових праць, Львів, 2-5 червня 2019 року. Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2019. с. 351.



## ЗМІСТ

<b>ЗМІСТ</b> .....	13
<b>ВСТУП</b> .....	18
<b>РОЗДІЛ.1 НАНОРОЗМІРНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ СИСТЕМИ: ВЛАСТВОСТІ, ОТРИМАННЯ, НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ В ПРИЛАДАХ</b> .....	24
1.1. Актуальність.....	24
1.1.1. Вплив граней нанокристалів на властивості матеріалу .....	29
1.1.2. Методи синтезу оксидних наночастинок діелектричних матеріалів....	35
1.1.2.1. Методи синтезу в твердій фазі .....	35
1.1.2.2. Методи синтезу в розчині .....	38
1.2. Властивості нанорозмірних діелектричних оксидних частинок .....	43
1.3. Наноструктурування та методи організації наночастинок діелектричних оксидів.....	51
1.4. Застосування матеріалів діелектричного типу в якості активних елементів в електронних пристроях .....	54
1.5. Висновки до розділу 1.....	59
<b>РОЗДІЛ 2. ОПИС ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ</b> .....	60
2.1. Інструменти мікроскопії .....	60
2.1.1. Скануючий електронний мікроскоп з емісією поля та енергодисперсійний X-променевий аналіз .....	60
2.1.2. Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) .....	63
2.1.3. П'єзоелектрична силова мікроскопія .....	65
2.2. Оптичні методи спектроскопії .....	67
2.2.1. Фур'є-перетворююча інфрачервона спектроскопія (ФП-ІЧ).....	67

2.2.2. Раманівська спектроскопія.....	68
2.3. X-променева порошкова дифракція .....	69
2.4. Імпеданс спектроскопія.....	70
2.5. Висновки до розділу 2 .....	73

### **РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ОПИС ДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК**

#### **ТИПУ ПЕРОВСКІТ .....**

3.1. Моделювання морфології нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	74
3.2. Опис та дослідження наноматеріалів типу перовскіт.....	76
3.2.1. Опис та дослідження нанокубів ВаТіО <sub>3</sub> .....	76
3.2.1.3. Раманівська спектроскопія нанокубів ВаТіО <sub>3</sub> .....	78
3.2.1.4. ІЧ-Фур'є аналіз нанокубів ВаТіО <sub>3</sub> .....	78
3.2.1.5. Дослідження діелектричних властивостей нанокубів ВаТіО <sub>3</sub> .....	80
3.2.2. Опис та дослідження усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub>	81
3.2.2.1. Морфологія усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	81
3.2.2.2. Кристалічна структура усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	83
3.2.2.3. Раманівська спектроскопія усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	84
3.2.2.4. ІЧ-Фур'є аналіз усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	84
3.2.2.5. Діелектричні властивості усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	85
3.2.3. Опис та дослідження кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> ...	86
3.2.3.1. Морфологія кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	86

3.2.3.2. Кристалічна структура кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	88
3.2.3.3. Раманівська спектроскопія кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	89
3.2.3.4. ІЧ-Фур'є аналіз кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> . .....	90
3.2.2.5. Діелектричні властивості кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	91
3.2.2.6. П'єзоелектрична силова мікроскопія кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО <sub>3</sub> .....	94
3.2.2.7. Діелектричні властивості зразків AgNbO <sub>3</sub> типу перовскіт.....	95
3.3. Висновки до розділу 3 .....	96

## **РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ТА ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....**

4.1. Моделювання морфології нанокристалів MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> та ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	97
4.2. Опис та дослідження наноматеріалів MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> та ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	100
4.2.1. Дослідження та опис нанокристалів MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	101
4.2.1.3. Морфологія та елементний аналіз нанокристалів MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	104
4.2.1.4. УФ-Вид аналіз нанокристалів MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	106
4.2.1.5. Діелектричне дослідження нанокристалів MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	107
4.2.1.6. Каталітична активність .....	108
4.2.2. Опис та дослідження нанокристалів ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	110
4.2.2.1. Раманівська спектроскопія нанокристалів ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	110
4.2.2.3. Морфологія та елементний аналіз .....	115
4.2.2.4. Діелектричні дослідження нанопорошків ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> та керамічних зразків необатів срібла .....	121

4.3. Висновки до розділу 4.....	122
<b>РОЗДІЛ 5. ІНТЕГРАЦІЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЕЛЕКТРОННІ ПРИСТРОЇ.....</b>	<b>124</b>
5.1. Інтеграція наноматеріалів типу перовскіту $\text{BaTiO}_3$ в електронні пристрої .....	124
5.1.1. Отримання чорнил на основі наночастинок $\text{BaTiO}_3$ для осадження нанокристалічних плівок .....	124
5.1.2. Отримання та опис тонких плівок на основі наночастинок $\text{BaTiO}_3$ ...	125
5.1.3. Виготовлення та опис конденсаторів на основі нанокристалів $\text{BaTiO}_3$ .....	135
5.2. Інтеграція наноматеріалів типу шпінелі $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ в електронні пристрої.	142
5.2.1. Приготування суспензій наночастинок $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ для осадження тонких плівок .....	142
5.2.2. Отримання та опис тонких плівок на основі наночастинок $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .	143
5.2.3. Виготовлення та опис конденсаторів на основі нанокристалів $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .....	146
5.3. Висновки до розділу 5 .....	149
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....</b>	<b>150</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>153</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>177</b>
<b>ДОДАТОК 1. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ .....</b>	<b>177</b>
<b>ДОДАТОК 2 РИСУНКИ.....</b>	<b>179</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГМТА	Гексаметилентетрамін
УРД	Усічені ромбододекаедри
ГК	Гранеусічені куби
СЕМ	Скануюча електронна мікроскопія
ПЕМ	Просвічуюча електронна мікроскопія
ХПД	Х-променева дифракція
ПСМ	П'єзоелектрична силова мікроскопія
ЕДХ	Енерго-дисперсійних Х-променевий
ФП-ІЧ	Фур'є перетворюючий інфрачервоний
СБС	Стирен бутадієн стирен
ПВС	Полівініловий спирт
ТК	Тартратна кислота
НЧ	Наночастинки
Ф	Фруктоза

## ВСТУП

**Актуальність теми дослідження.** Сьогодні, в області електронної техніки, діелектричні матеріали є незамінними та відіграють визначальну роль, серед яких варто виділити «high-k» матеріали, що відзначаються високою діелектричною проникністю. Серед них виділяються діелектрики, які базуються на оксидах, такі як перовскіти на основі барій титанату та шпінелі на основі метал хромітів. Ці матеріали викликають зростаючий інтерес через свої властивості, зокрема висока діелектрична стала, фероелектричні, п'єзоелектричні, піроелектричні і багато інших, що робить їх ідеальними для практичного використання в електроніці мікро та наносистем.

Потреба в матеріалах із високою діелектричною проникністю виникла з необхідності покращення експлуатаційних характеристик приладів. До прикладу, використання таких матеріалів дозволяє значно збільшити ємність конденсаторів, досягаючи параметрів суперконденсаторів. Суперконденсатори відрізняються від звичайних конденсаторів не лише ємністю, але і конструкцією. Та завдяки використанню діелектричних матеріалів із високою діелектричною проникністю у звичайних плоско-паралельних конденсаторах, можна досягти властивостей суперконденсатора.

Особливо, важливим залишається нинішня тенденція до синтезу наноматеріалів з контрольованою морфологією. Ця пов'язано з тим, що властивості матеріалів залежать не тільки від їх структури та структурних дефектів, але і від форми та розмірів. Такі ефекти впливу вже продемонстровані на прикладі електричних, оптичних, напівпровідникових, ізоляційних та інших властивостях. Тим самим мотивуючи дослідження в напрямку впливу морфології на покращення діелектричних властивостей матеріалів.

У цьому контексті дана дисертаційна робота присвячена контрольованому синтезу, дослідженню фізико-хімічних властивостей, функціоналізації та інтеграції нанорозмірних кристалів  $\text{BaTiO}_3$  типу перовскіт та  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  типу шпінелів у планарні високоемнісні конденсатори.

**Мета дисертаційного дослідження** полягала у: а) покращенні діелектричних властивостей наноматеріалів на основі оксидів шляхом їх контрольованого синтезу із визначеною морфологією; б) функціоналізації поверхні та впровадженні функціоналізованих наноматеріалів в тонкі плівки; г) виготовленню на їх основі пристроїв.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Робота виконувалася відповідно до наукової тематики кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

«Структура і фізико-механічні властивості, деформації та механізми дефектоутворення у різних конденсованих середовищах: монокристалах, полікристалах, композитних матеріалах і нанорозмірних структурах» (номер державної реєстрації 0116U006147, 2016 – 2020 рр.) та

«Механізми структурних релаксації та дефектоутворення в гетеросистемах, тонких плівках і нанокompозитних матеріалах» (№ державної реєстрації: 122U000932, 2022-2024 рр.)

Зокрема частина дисертаційного дослідження проводилась в рамках міжнародного стажування за кордоном за програмами Еразмус+ та DAAD

### **Завдання, які виконувалися згідно з поставленою метою**

1. Провести систематичне дослідження для адаптації методу синтезу оксидних діелектричних нанокристалів з метою отримання частинок із визначеною заздалегідь морфологією;
2. Визначити ключові параметрів, що впливають на морфологію, функціоналізацію поверхні та властивості матеріалу;
3. Провести комплексне дослідження діелектричних, структурних та оптичних властивостей отриманих нанокристалів, зокрема визначити вплив їх морфології на діелектричні властивості;
4. Розробити методологію отримання стійких суспензій-чорнил, що слугуватимуть прекурсором наноматеріалу для отримання тонких плівок;

5. Розробити методологію осадження тонких плівок з використанням чорнил
6. Впровадити у конденсатори на основі наночастинок типу перовскіт та шпінелі.

**Предметом** дослідження були нанокристали  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  з різною морфологією та розмірами, та різною діелектричною сталою; тонкі плівки з різною товщиною, інфрачервоні спектри, структура, ємність та діелектрична стала конденсаторів.

**Об'єктом дослідження** були діелектричні, структурні та оптичні властивості наносистем, методи контролю та моделювання морфології нанокристалів, впровадження наноматеріалів у мікро- та наноприлади на основі конденсаторів.

#### **Методи дослідження:**

Геометрія та морфологія нанокристалів досліджувались за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) Hitachi SU-70 (FE-SEM), оснащеного ЕДХ-детектором Oxford Instrument. Всі СЕМ вимірювання проводили за прискорюючої напруги в 20 кВ. Кристалічну структуру та фазову чистоту нанокристалів аналізували за допомогою Раманівської спектроскопії з використанням системи Horiba LabRAM HR Evolution та порошкової X-променевої дифракції з використанням системи Panalytical X'Pert з монохроматичним випромінюванням  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  при 40 кВ та 40 мА). Раманівські спектри реєструвались на приладі Horiba за атмосферних умов в діапазоні довжин хвиль від 100 до 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Дифрактограми були записані при кімнатній температурі з використанням методу ступінчастого сканування, що охоплює діапазон  $2\theta$  від 10 до 80 градусів з розміром кроку 0.02 градуса і часом експозиції на крок 10 секунд.

Отримані дифрактограми аналізувались за допомогою програмного забезпечення High Score Plus. Вимірювання інфрачервоного спектру проводили при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Perkin Elmer Spectrum Two™. Імпеданс спектроскопію використано для вимірювання діелектричних властивостей наночастинок та осаджених плівок. Вимірювання проводили на спектрометрі CONCEPT 40 (Novocontrol GmbH), оснащеному



високопродуктивним частотним аналізатором Alpha-A, що охоплює діапазон частот від 1 Гц до 1 МГц.

**Наукова новизна** одержаних результатів полягає в тому, що:

1. Модифіковано гідротермічний метод синтезу  $\text{BaTiO}_3$  із отриманням нанокристалів із визначеною морфологією та властивостями.
2. Модифіковано метод золь-гель самозагоряння для синтезу  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  наночастинок із контрольованою морфологією та властивостями.
3. Вперше отримано нанокристали  $\text{BaTiO}_3$  із кубічною гранеусіченою та усіченою ромбододекаедричною морфологією. Зокрема перевірено відтворюваність синтезу та успішно реалізовано моделювання поверхні нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$
4. Встановлено та описано структуру та функціоналізацію поверхні наночастинок.
5. Встановлено особливості впливу морфології нанокристалів на діелектричні властивості.
6. Розроблена методика, що дозволяє отримати стабільні суспензії – чорнила, необхідні для осадження тонких плівок.
7. Визначено ключові параметри якісного осадження плівок із контрольованою товщиною. Отримано серію тонких плівок із наперед визначеними параметрами (товщина, площа, однорідність)
8. Отримано серію конденсаторів на основі синтезованих діелектричних наночастинок. Досліджено їх діелектричні та ємнісні характеристики.

**Практичне значення отриманих результатів**

1. Отримано серію наносистем із контрольованими параметрами як із морфологічної, так і кристалічної точки зору. Отримані результати, які включають методику контрольованого синтезу нанокристалів з високою діелектричною сталістю, дозволять впровадження отриманих систем у серію мікро- та нанорозмірних приладів таких як, конденсатори, суперконденсатори, транзистори, сенсори та ін.

2. Систематичний підхід до методик синтезу використаних в даній роботі, дозволило виявити ключові фактори та умови, за яких вдається не тільки отримувати наноструктури із визначеною морфологією, але і комплексно покращувати діелектричні властивості наноматеріалів.
3. Отримані результати та висновки в даній роботі дозволять науковій спільноті отримувати нові морфології для наносистем, що в свою чергу дозволить розширювати спектр практичного застосування матеріалів, оскільки нова морфологія – це нові властивості, які проявляє наноматеріал.
4. Запропонована методика нанесення тонких плівок сприятиме отриманню високоякісних тонких плівок на основі різного типу наночастинок, оскільки необхідні для цього умови та параметри не вимагають особливих енергозатрат, не прив'язана виключно до досліджених у дисертації систем, не вимагає комплексного обладнання чи специфічних умов, що робить дану методику практичною та загальнодоступною.

### **Особистий внесок здобувача**

У роботі [1] дисертант самостійно проводив аналіз морфології та елементного розподілу. Зокрема, провів частину діелектричних досліджень та брав активну участь у вичитуванні рукопису. У роботі [2] брав активну участь у плануванні та вирішуванні запланованих завдань, синтезував ключові наночастинок та підготував їх до аналізів. Брав участь в описі експерименту. У роботі [3] провів комплексне дослідження діелектричних вимірювань отриманих зразків, описував та інтерпретував отримані результати, брав участь у вирішуванні проблем складності отримання нанокристалів із заданою морфологією. Вніс свій внесок на кожному етапі дослідження, включаючи планування експерименту, аналіз зразків, опис отриманих даних. У [4] брав участь у плануванні експерименту, знайшов ключові параметри, які впливають на формування наночастинок із передбачуваною кристалічною структурою. Провів обрахунки для визначення ширини забороненої зони. Спільно із колегами брав участь у всіх вимірюваннях, описі та обговоренні результатів. Є автором рукопису [4]. У роботі [5] провів

комплексний аналіз мікрофотографій, побудував гістограми розмірів, а також повністю провів експеримент. Зокрема є автором рукопису.

#### **Апробація матеріалів дисертації**

- 1) 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 08-15, 2022, Dubrovnik, Croatia.
- 2) IX International Scientific-Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 21-23 October 2021, Chernivtsi-Suceava (Ukraine-Romania).
- 3) Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book of international research and practice conference, 27-30 August 2019. Lviv, Ukraine.
- 4) Лашкарьовські читання. 3-5 квітня 2019. Київ, Україна.
- 5) International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials, 27 – 30 August 2018. Kyiv, Ukraine.
- 6) XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»: 2-5 червня 2019. Львів, Україна

#### **Структура й обсяг дисертації**

Дисертаційне дослідження складається з анотацій двома мовами, списку опублікованих праць автора, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (208 позицій) і Додатку (список публікацій здобувача за темою дисертації та рис.). Загальний обсяг роботи – 179 сторінок, робота містить 7 таблиць і 118 рисунків.

## РОЗДІЛ.1 НАНОРОЗМІРНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ СИСТЕМИ: ВЛАСТВОСТІ, ОТРИМАННЯ, НАНОСТРУКТУВАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ В ПРИЛАДАХ

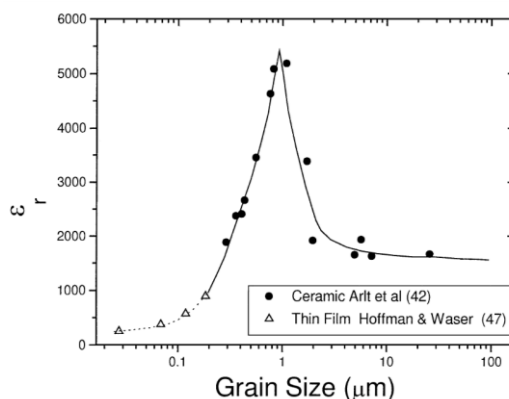
У розділі проілюстровано контекст: актуальність матеріалів із високою діелектричною сталою. Якими властивостями вони володіють. Зокрема показано відповідні класи сполук, які володіють високими діелектричними властивостями, а саме: наночастинки типу перовскіт на основі  $\text{BaTiO}_3$  і наночастинки хроміту шпінелі. У цьому розділі також представлено методи синтезу та структурування діелектричних наночастинок. Обговорюється вплив морфології на властивості наночастинок та гранично-залежні властивості нанорозмірних матеріалів.

### 1.1. Актуальність

Один із яскравих представників матеріалів з перспективними діелектричними властивостями - це наночастки  $\text{BaTiO}_3$  зі структурою перовскіт. Зокрема,  $\text{BaTiO}_3$  знаходять широке практичне застосування у сферах електроніки і не тільки, завдяки широкому спектру властивостей: фероелектричним [1-5], п'єзоелектричним [6-8], фотокаталітичним [9-12], п'єзо-фотокаталітичним [13], п'єзо-каталітичним [14] та іншим властивостям. Цей тип матеріалів також відомий як високодіелектрична сполука (high-k). Наприклад, на основі нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  розміром 15 нм з кубічною морфологією Парізі та ін. автори виготовили гнучкий транзистор з ефектом поля та конденсатор зі значенням діелектричної проникності порядку 220 [2], що є значенням матеріалу high-k. У іншій роботі Карунту та ін. отримали монодисперсні нанокристали перовскітів на основі барій титанату розміром від 5 до 78 нм для кубів [15]. Проте ще більш перспективним є наночастки розміром понад 80 нм з визначеною морфологією для  $\text{BaTiO}_3$ , що є складним, але необхідним завданням, оскільки діелектрична стала зростає зі збільшенням розміру частинок [16].

На рис. 1.1 зображено залежність між значеннями діелектричної проникності та розміром частинок, звідки можна зробити висновок, що діелектрична проникність зростає з розміром частинок, досягаючи найвищого значення при 1

мкм. Однак цю тенденцію залежності «розмір - діелектрична проникність» встановлено для частинок із невизначеною морфологією, складно порівнювати із властивостями частинок з визначеною морфологією, наприклад, кубічною. Зокрема використання частинок із визначеною морфологією (скажімо, кубічною) дозволяє підвищувати якість плівок та пристроїв на їх основі за рахунок рівномірного осадження частинок, як наприклад блоків при будівництві стіни.



**Рис. 1.1.** Залежність діелектричної проникності кераміки та полікристалічних тонких плівок з барій титанату в залежності від розміру зерен [16]

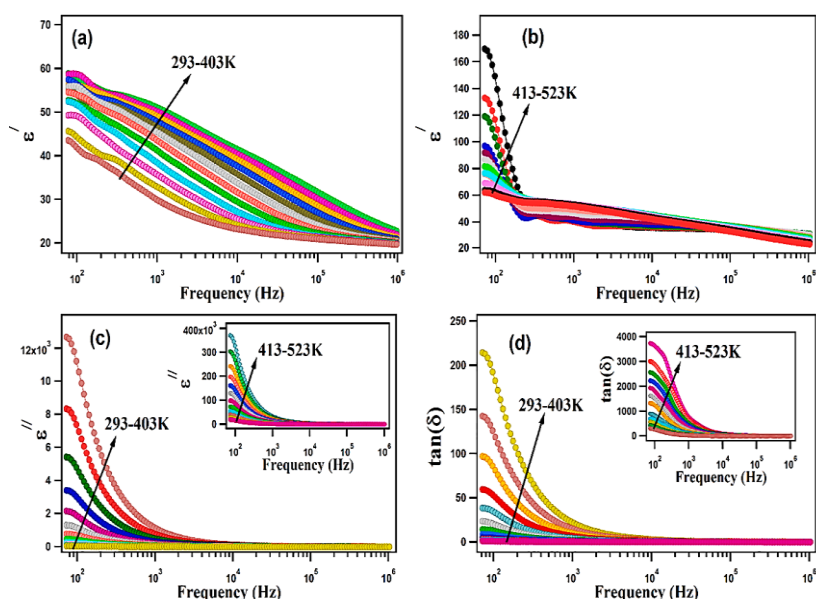
Ще один широкий клас матеріалів з перспективними і унікальними властивостями - це матеріали типу шпінелі[17], оскільки вони володіють перспективними властивостями для використання, від медицини до електроніки. Ці матеріали мають потенціал у численних галузях, таких як відновлювальна енергія, застосування в паливних елементах[18-22], суперконденсатори [23-27], акумулятори[28, 29], каталіз [30-34], фотокаталізатори [35], електрохімічне виробництво та зберігання енергії [36], антимікробні властивості [37] та інше.

Серед матеріалів класу шпінелі, композити на основі  $ZnCr_2O_4$  проявляють значний інтерес в сферах каталізу [38-47], фотокаталізу [48-51], сенсорів [52-55], випромінювачів у ближньому інфрачервоному спектрі [56, 57], широкосмугових фотодетекторів [58], переробка відходів [59], біосумісних нанокompозитів [60], застосування в очищенні стічних вод [61] тощо.

Покращення та адаптація таких матеріалів для практичного застосування є одними із пріоритетних напрямків сьогодення. Крім того, нанокompозити на основі  $ZnCr_2O_4$  також відомі як напівпровідникові сполуки із забороненої зоною порядку

3 - 3.5 eV [54, 62, 63], яка може варіюватися залежно від розміру частинок або присутності структурних дефектів. Більше того, наночастки  $ZnCr_2O_4$  також демонструють потенціал як діелектричні матеріали для практичних застосувань в мікро- та наноелектроніці.

Станом на сьогодні низкою груп наукове дослідження було присвячено вивченню діелектричних властивостей матеріалів на основі  $ZnCr_2O_4$  [64-67] з метою комплексного аналізу наноматеріалів в даному напрямку. Проте не зважаючи на отримані результати діелектрична проникність наночасток  $ZnCr_2O_4$  ще повністю не зрозуміла. Наприклад, Джавед та ін. [65] досліджували діелектричні властивості наночасток  $ZnCr_2O_4$  із середнім розміром 144 нм, отриманих методом золь-гель само-загоряння. Група проаналізувала діелектричну сталу, виміряну для наночасток у вигляді пресованої таблетки. Вимірювання проводили за нормальних умов, в той час як, наночастинки були пресовані з використанням полівінілового спирту та подальшому спіканню при  $900^\circ\text{C}$ .

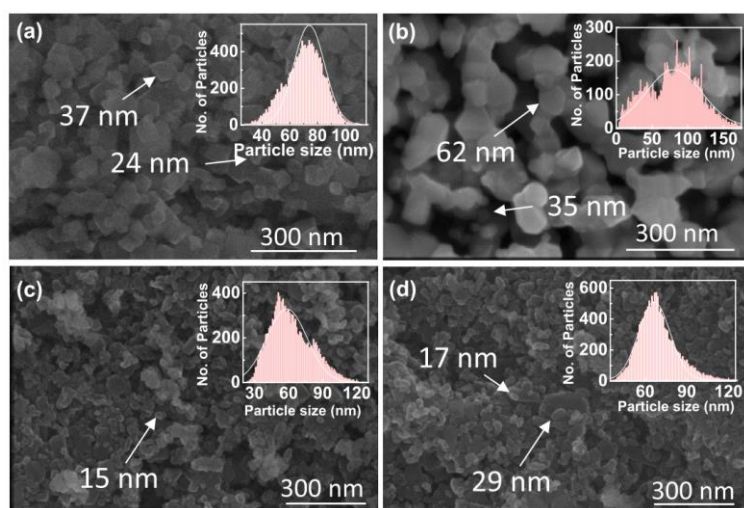


**Рис. 1.2.** Діелектрична проникність  $\epsilon'$  (a-b),  $\epsilon''$ -(c) та (d)  $\tan\delta$  для  $ZnCr_2O_4$  при різних температурах [65].

Експериментальні результати показують, що діелектрична стала змінювалася від 44 до 20 в межах діапазону частот від 70 до 1 МГц при кімнатній температурі. Проте при вимірюванні за вищих температур, порядку 403К діелектрична

проникність досягає значень 170. Зокрема, автори визначили  $\epsilon''$  та залежність від частоти діелектричних втрат ( $\tan\delta$ ), див. рис. 1.2.

У іншому дослідженні, Шефарт та ін. [68], акцентувалися на вивченні структурних, морфологічних та діелектричних властивостей наномасштабних частинок  $XCr_2O_4$  ( $X = Zn, Mn, Cu$  та  $Fe$ ). Виявлено, що діелектрична проникність досліджених зразків (пресованих у таблетки) найвища для наночастинок  $ZnCr_2O_4$  і коливається від 100000 до 100 вимірних в діапазоні частот від 20 Гц до 20 МГц. Всі діелектричні дослідження проводили для наночастинок із середнім розміром зерна порядку 33, 50, 25 та 22 нм для  $ZnCr_2O_4$ ,  $MnCr_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$  та  $FeCr_2O_4$  відповідно [68], див. рис. 1.3.



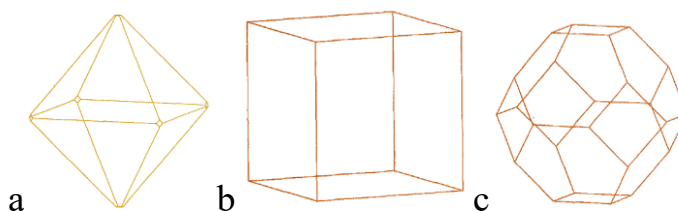
**Рис. 1.3.** Зображення СЕМ для  $ZnCr_2O_4$  – (a),  $MnCr_2O_4$  - (b),  $CuCr_2O_4$  - (c) та  $FeCr_2O_4$  - (d), разом з їх гістограмами, що показують розподіл розмірів частинок.[68]

Групою Наз [66], опубліковано, що діелектрична проникність наночастинок з середнім розміром 50-80 нм, синтезованих за допомогою гідротермічного методу, коливається від 40000 до 7 в діапазоні частот від 1 Гц до 10 МГц.

Звідси можна зробити висновок, що всебічна оцінка діелектричної проникності наночастинок ґрунтується на різних факторах, включаючи структуру, морфологію та пористість. Ці три головні параметри значною мірою впливають на результати діелектричних вимірювань; отже, поетапне та ретельне дослідження

кожного параметра є необхідним для комплексної оцінки діелектричних властивостей наноматеріалів.

Визначення структурних параметрів та чистоти матеріалів може бути досягнуто за допомогою детального X-променевого аналізу. Зокрема, більшу інформацію про структуру можна отримати за допомогою Раманівської спектроскопії та Енерго дисперсійного X-променевого аналізу. Після визначення чистоти, наступним параметром до розгляду є морфологія. Морфологія частинок відіграє важливу роль у діелектричних дослідженнях, оскільки вона безпосередньо впливає на властивості матеріалу та пористість кінцевого продукту. Значуще дослідження Баїнкс та ін. [69] зосереджувалося на моделюванні кристалічної морфології керамічних  $ZnCr_2O_4$  та передбачило чотири морфології кристалітів для кубічної шпінельної решітки  $ZnCr_2O_4$ , а саме: октаедричні, частково усічені у вершинах октаедри, куби та сильно замкнені октаедри. Крім того, на основі розгляду поверхневої енергії, вони також обчислили, що основний ріст кристалітів  $ZnCr_2O_4$  відбувається у вигляді регулярного октаедричного геометричного тіла з домінуючою кристалографічною площиною (111).



**Рис. 1.4.** Передбачена морфологія з врахуванням дотичних «relaxing» енергій - (a), «unrelaxed» поверхневі енергії - (b) та «relaxed» поверхневі енергії - (c) [69].

Проте важливо зазначити, що морфологія матеріалів може бути обумовлена кількома факторами. Наприклад, Ксяо та співавтори [70] продемонстрували високий рівень контролю над морфологією наночастинок шпінелевого  $Co_3O_4$ . Шляхом налаштування співвідношення гексагідрата кобальт нітрату та співвідношення натрію гідроксиду як спів-осаджуючого агента під час гідротермічного синтезу, вони змогли отримати кубічні, усічені октаедричні та октаедричні форми кристалів. Це чітко свідчить про те, що поверхневі або дотичні енергії можуть впливати на формування наночастинок.



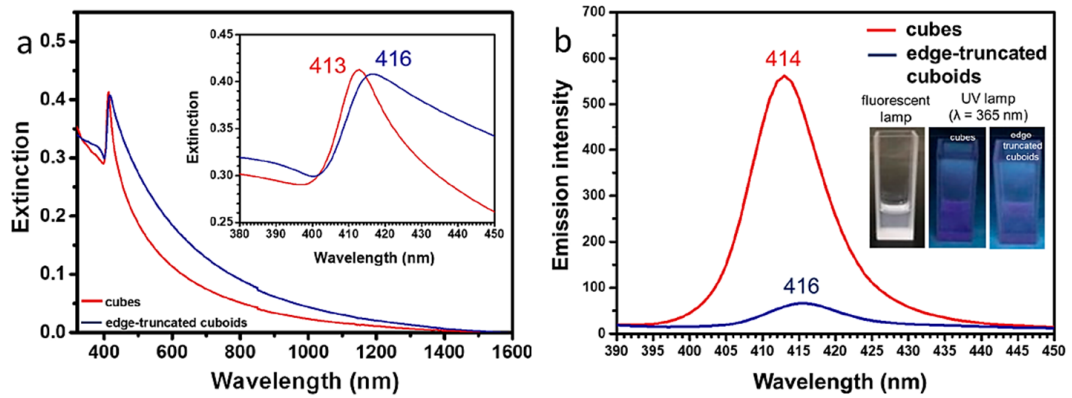
реакції, що в кінцевому етапі визначатиме морфологію наночастинок [69]. В іншому дослідженні від Пархі та ін. [71] було отримано частинки  $ZnCr_2O_4$  із схожою октаедричною морфологією, як передбачено Баінксом та ін. [69]. Дослідники синтезували наночастинки за допомогою мікрохвильового підходу, що переважно призвело до формування октаедричної морфології.

Аналогічно, Мансік та співавтори [72] досліджували наночастинки  $ZnCr_2O_4$ , отримані шляхом аерозольного синтезу, враховуючи стехіометрію прикурсорів та морфологію. Цікаво, що стехіометрія частинок залежала від часу витримки аерозолів (3, 6 і 9 с при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), в той час як додаткове відпалення при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  призвело до перетворення псевдосферичної форми частинок переважно на октаедричну. Ці дослідження підкреслюють існування кількох підходів для зміни або контролю морфології наночастинок  $ZnCr_2O_4$ , таких як використання різних методів синтезу або зміни умов реакції.

Однак, для повного розуміння впливу морфології, зокрема розміру та форми, на властивості наноматеріалів необхідний комплексний аналіз літературних джерел.

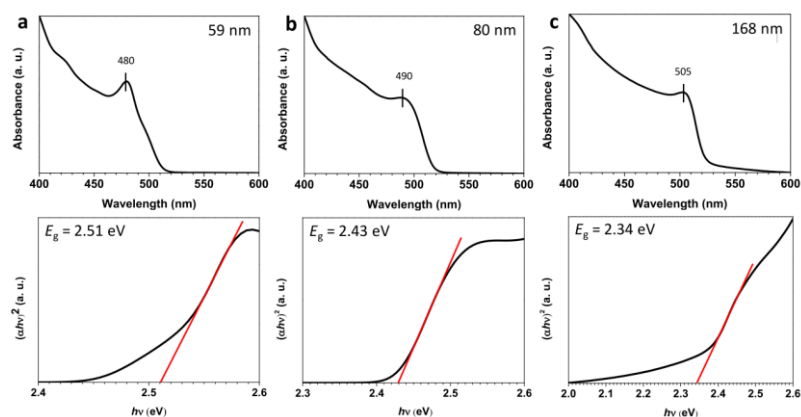
### **1.1.1. Вплив граней нанокристалів на властивості матеріалу**

Протягом останнього десятиріччя спостерігається зростаючий інтерес до синтезу наноматеріалів з контрольованою морфологією. Це пояснюється тим, що властивості матеріалів з нанорозмірами залежать не тільки від їх розміру та кристалічної структури, але і від їх форми. Ця тенденція була продемонстрована декількома групами на прикладі різних властивостей. Наприклад, у дослідженні Пенга [73] було показано, що нанокристали перовскіту  $CsPbCl_3$  у формі кубів ((100)/[001) грані) та кубоїдів з додатковими (101)/(110) ребрами показали значно різні фотолюмінесцентні властивості (див. рис. 1.5), включаючи інтенсивність випромінювання при тих самих умовах, навіть маючи ту ж тетрагональну кристалічну структуру [73].



**Рис. 1.5.** Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні кубів  $\text{CsPbCl}_3$  та кубів з усіченими кроями. Вставка показує збільшені спектри (а). Спектри фотолюмінесценції в стані рівноваги кубів  $\text{CsPbCl}_3$  та кубів з усіченими кроями. Вставка показує фотографії колоїдного розчину  $\text{CsPbCl}_3$  в кварцовій камері під підсвічуванням флуоресцентної лампи та УФ-лампи (b). [73].

Аналогічно, Іа чу Іанг та співавтори [74] провели інше дослідження, в якому був відзначений вплив різних граней на оптичні властивості нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  і  $\text{CsPbI}_3$ , зокрема, ромбододекаедрів і кубів. Спектри, які показують залежність морфології від оптичних властивостей нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  ромбододекаедрів зображено на рис. 1.6.

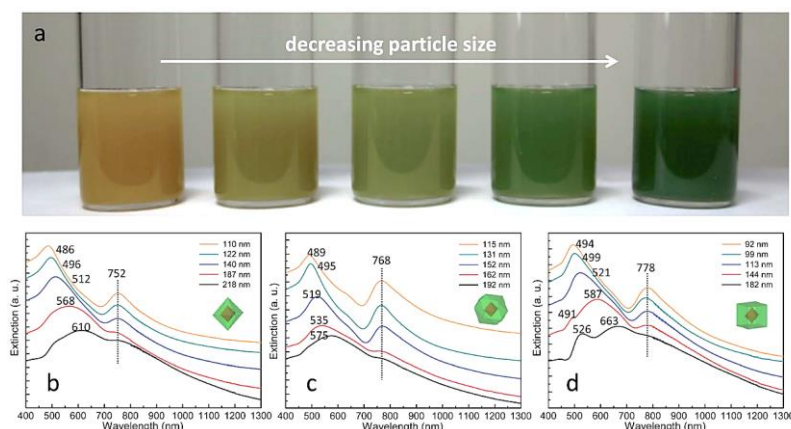


**Рис. 1.6.** Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні для ромбододекаедрів  $\text{CsPbBr}_3$  з різними розмірами (а–с). Також показані Таук графіки для ромбододекаедрів з різною довжиною граней, а саме 59, 80 і 168 нм. [74]

Серія інших дослідницьких груп, також продемонстрували вплив граней частинок на властивості декількох оксидних матеріалів. Наприклад, Іанг [75] показав, що оптичні, а зокрема, властивості поглинання поверхневого плазмонного

резонансу у Au–Cu<sub>2</sub>O наночастинок ядро-оболонкових сильно залежали від геометрії нанокристалів, а саме октаедричних, кубоктаедрів та кубів.

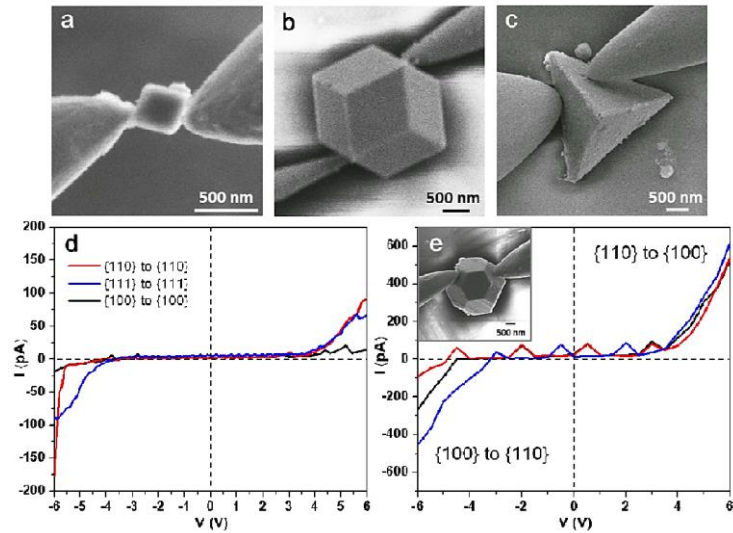
Дослідні дані, отримані групою свідчать, що оптичні властивості нанокристалів піддаються впливу виключно морфології, оскільки дифрактограми практично ідентичні для всіх зразків. Крім того, було продемонстровано залежність оптичних властивостей від граней, див. рис. 1.7.



**Рис. 1.7.** Фотографія розчинів октаедричних нанокристалів Au–Cu<sub>2</sub>O ядро-оболонка зі зменшенням розмірів частинок (а). Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні для розчинів (b) октаедричних, (c) кубоктаедричних та (d) кубічних нанокристалів Au–Cu<sub>2</sub>O з різними розмірами частинок. Октаедричні кристали Au з розміром 50 нм були використані в якості ядра [75]

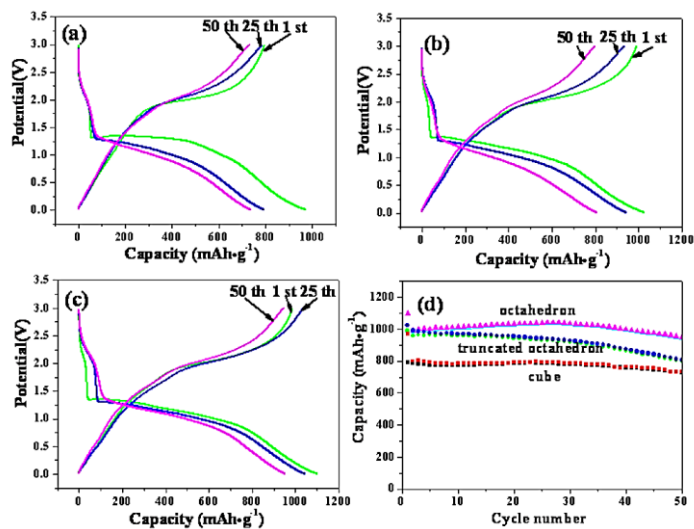
Вплив граней також спостерігався на оптичні властивості кристалів Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Крім того, морфологія частинок мала значний вплив на їхні електричні та фотокаталітичні властивості, особливо на розкладання метил-оранжу, як обговорено в статті, опублікованій Хшіехом та співавторами [76]. Зосереджуючись на електричних властивостях, групою було виявлено, що провідність і зміни струму на (110) гранях ромбододекаедра, як правило, є більш провідними порівняно з (100) гранями куба.

Для подальшого дослідження провідності, виявленої для куба, ромбододекаедра та тетраедра, були виконані вимірювання I-V на (100)-усіченому ромбододекаедрі, який контактує одночасно з його гранями (100) та (110), звідки було спостережено залежність електропровідності від граней, див. рис. 1.8 (e).



**Рис.1.8.** СЕМ-зображення окремого куба  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (a), ромбододекаедра (b) та тетраедра (c) для вимірювань електропровідності «in situ». Виміряні I-V характеристики (d). СЕМ-зображення, що показує зразок, контактуючий з гранями (110) та (100) для обрізаного за напрямком (100) ромбододекаедра, та виміряні I-V характеристики (e) [76]

У іншому дослідженні, проведеному групою Ксяо [77], досліджувалися нанокристали  $\text{Co}_3\text{O}_4$  з визначиними морфологіями та їх вплив на електричні властивості. Дослідницька група досліджувала наночастинки з чітко визначеними формами, включаючи октаедричні, усічені октаедричні та кубічні форми.



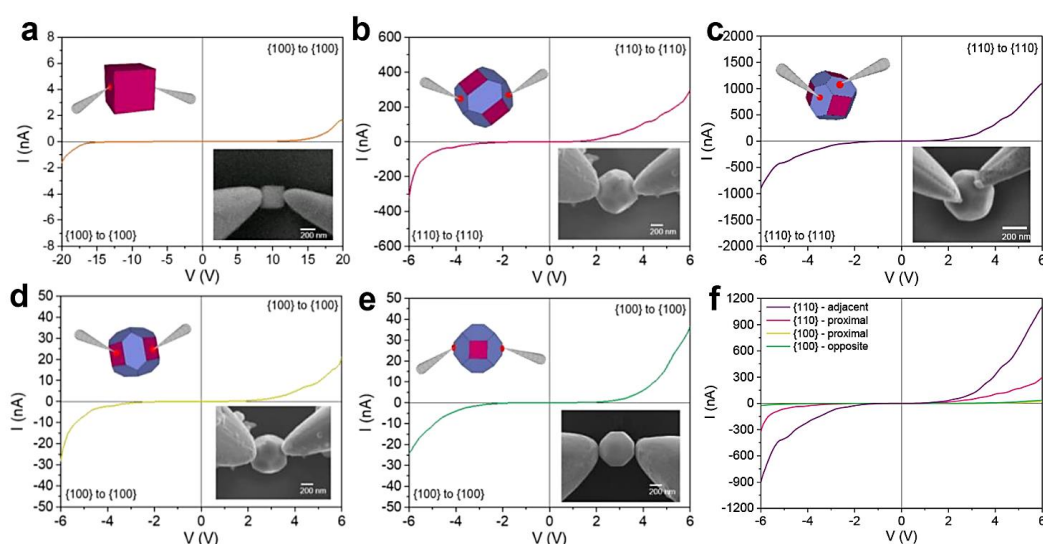
**Рис.1.9.** Криві заряду/розряду куба  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a), усіченого октаедра  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b), октаедра  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , після 1-го, 25-го і 50-го циклу між 0,01 та 3,0 В при швидкості  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  (c). Порівняння циклової продуктивності трьох  $\text{Co}_3\text{O}_4$  зразків (d) [77]

За результатами аналізу електрохімічної продуктивності було визначено, що наночастинки у формі октаєдрів виявили найвищу продуктивність, за якими слідували усічені октаєдри. [77]

Додатково, ефекти, що залежать від граней, були продемонстровані не лише для згаданих матеріалів, таких як  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , тощо, а також для інших матеріалів, таких як  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , які проявляють подібні ефекти, що залежать від граней частинок [78-80].

За останнє десятиліття наноматеріали на основі титанатів отримали особливу увагу через їхні унікальні властивості, які мають перспективи широкого застосування. Наприклад, були продемонстровані захоплюючі оптичні та фотокаталітичні властивості, які залежать від гране-контрольованих кристалів  $\text{SrTiO}_3$ [80]. Поглинання світла і ширина забороненої зони різних морфологій, таких як куби, усічені куби та (100)-обрізані ромбододекаєдри, проявляють оптичний зсуви в залежності від морфології.

У іншому дослідженні Хшіха [79], були досліджені I-V властивості електропровідності, отримані під впливом прикладеної напруги для наночастинок  $\text{SrTiO}_3$  у формі куба та усіченого ромбододекаєдра.



**Рис. 1.10.** I-V характеристики, записані з використанням вольфрамових зондів з контактом до (100) граней куба  $\text{SrTiO}_3$  (a), ближніх (110) - (b), сусідніх 110 - (c), ближніх 100 - (d) та протилежних (100) граней для одного усіченого ромбододекаєдра  $\text{SrTiO}_3$  - (e). Зведені дані I-V, з різних граней- (f). [79]

Під час дослідження провідності приготованих нанокристалів було виявлено, що кристали кубічної форми є дуже ізоляційним матеріалом, оскільки не було виявлено жодного вимірюного струму при напрузі до 15 В. Це означає, що кубічні нанокристали  $\text{SrTiO}_3$  є найбільш підходящими для використання в транзисторах в якості діелектричного матеріалу. У той час як провідність усіченого ромбододаєдра значно вища, і, більше того, на різних гранях, провідність була різною, див. деталі на рис. 1.10.

Аналогічно, наноматеріали на основі  $\text{BaTiO}_3$  завдяки їхнім ферроелектричним та п'єзоелектричним властивостям знайшли застосування в різних сферах, таких як високоефективні п'єзоелектричні наногенератори [81-86], п'єзокаталіз [14], п'єзокаталітична терапія пухлин [87], піро-п'єзоелектричні сенсори [88], п'єзо-фото каталізі [89], енергозберігаючі застосування [1], транзистори [2], діелектричні матеріали [90-92] і багато іншого.

Зокрема, за останнє десятиліття, досягнуто значного прогресу в контролі морфології нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$ . Кілька груп успішно синтезували нанокристали  $\text{BaTiO}_3$  з різною морфологією, такою як прямокутна морфологія [14], кубічна [15, 93-95], гексагональна форма [90], нанодроти [96] та інші [87, 92]. Крім того, нещодавнє дослідження Чен та ін. [98] продемонструвало оптичні та п'єзоелектричні властивості кристалів  $\text{BaTiO}_3$ , залежні від граней. Отримані результати показують, що октаедри, грані та кутоусічені куби, та звичайні куби демонструють залежні від розміру та граней зміщення забороненої зони. Крім того,  $\text{BaTiO}_3$  проявляє різні п'єзоелектричні, фероелектричні та піроелектричні властивості.

Підсумовуючи, комплексна підготовка та оцінка перовскитових матеріалів на основі  $\text{BaTiO}_3$  та матеріалів на основі шпінелів з контрольованою морфологією є основною метою, оскільки на наномасштабі це має значний вплив. Тому пошук найбільш підходящих методів підготовки наноматеріалів є обов'язковим.

## **1.1.2. Методи синтезу оксидних наночастинок діелектричних матеріалів.**

Для отримання сполук типу шпінелів, перовскітів чи будь-якого іншого типу матеріалів існують три основні методи, а саме метод твердофазного синтезу, метод з розчину та синтез у газоподібній фазі. У той же час всі ці методи включають кілька різних способів синтезу, які відбуваються в певному фізичному стані (твердому, рідкому або газовому). Тому давайте розглянемо їх по кроку на прикладі синтезу наночастинок типу шпінелі та перовскіт, щоб знайти найоптимальніші методи синтезу високоякісних наночастинок, особливо з точки зору контролю морфології, оскільки це дуже важливо для застосування та опису частинок.

### **1.1.2.1. Методи синтезу в твердій фазі**

Методи синтезу в твердій фазі включають три основні методи:

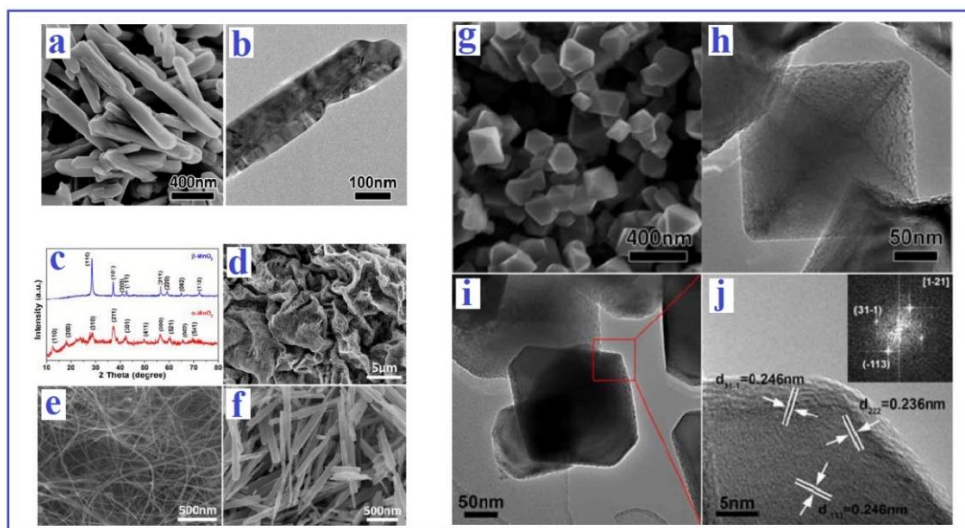
- Метод високотемпературного синтезу
- Ріст кристалів з розплаву.
- Термічний розклад.

**Метод високотемпературного синтезу** в твердому стані є одним з відносно простих методів отримання оксидних матеріалів. Основна суть синтезу полягає в змішуванні сировинних твердих сполук та після цього, проведенні високотемпературної обробки [97], [98], , [99], [100]. Наприклад, Тсунехару в своїй роботі [101] показав, як можна отримати шпінелевий композит  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$  з оксидів  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$ . Оксиди були змішані в чистій воді протягом 24 годин. Після змішування вода випаровувалася. Потім, змішані оксиди були пресовані під тиском 74 МПа в таблетку, що в подальшому відпалювалися при температурі від 1200 до 1450 °С для формування композиту. Після цього перевіряли структуру, пористість та вологостійкість композиту. Тсунехару та ін. підтвердили, що був сформований композит  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  зі структурою шпінелі. Зокрема, було виявлено, що матеріал є пористим (середній розмір 100–300 нм) і має властивості р-типу напівпровідника.

Як ми можемо бачити, метод високотемпературного синтезу в твердому стані є відносно простим методом синтезу, але в нього є кілька недоліків. Наприклад,



підготовка початкової суміші вимагає уваги і часу (часто більше 24 годин). Також тривалість синтезу іноді перевищує 24 години. Важко отримати чистий продукт великої кількості, і ще важче отримати наночастинки та контролювати морфологію. Один із хороших результатів синтезу наночастинок та контролю морфології був досягнутий Уаі Каі та ін. [102].



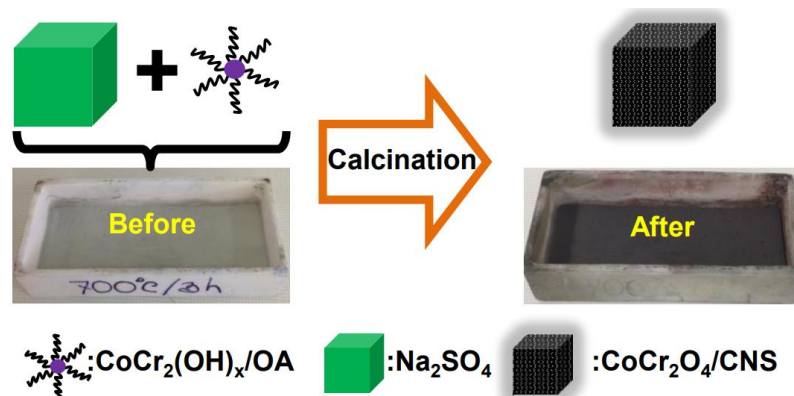
**Рис. 1.11.** СЕМ-зображення – (a) і ПЕМ-мікрографія – (b) наностержнів  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Дифракційні діаграми – (c)  $\alpha$  і  $\beta$  -  $\text{MnO}_2$ , синтезованих гідротермічним шляхом; СЕМ-зображення нанодротів  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (d і e), та (f) – зразок  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  наностержнів. СЕМ-зображення полігональних НЧ  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (g), ПЕМ-зображення (h та i), та (j) – високороздільне ПЕМ. Адаптовано з [102]

Вони отримали, використовуючи високотемпературну реакцію в твердому стані, наностержні  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  з діаметром приблизно 100 нм і середньою довжиною стержня приблизно 550 нм (рис. 1.11a-b) і наночастинки з полігональною формою та середнім розміром 200 нм (рис. 1.11 g-j). Добрі результати контролю морфології пов'язані з високим контролем морфології початкового матеріалу, а саме нанодротів  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (рис. 1.11 d-e) та наностержнів  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (рис. 1.11 f), які були отримані раніше гідротермічним методом. Зокрема для синтезу  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  використано  $\text{LiOH}$  та  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Формування  $\alpha$  і  $\beta$  -  $\text{MnO}_2$  було підтверджено за допомогою X-променевого аналізу, див. рис. 1.11 с.

**Метод росту з розплаву** є похідним від методу високотемпературного синтезу в твердому стані. Зазвичай метод росту з розплаву відбувається в



розплавлених солевих розчинах [103], [104], [105]. Як приклад, можна привести роботу Мохаммада Аль-Мамуна [103]. Його група показує, як отримати композит  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ /вуглець за допомогою методу росту з розплава. Спочатку був отриманий прекурсор  $\text{CoCr}_2(\text{OH})_x$ /олеїнової кислоти, а потім кінцевий нанокompозит був отриманий шляхом змішування 0,3 г порошку прекурсору та 6,0 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , мольних співвідношень 1:20. Матеріали були перемішані і дрібно розмолоті. Потім суміш була оброблена за 700 °C протягом 3 годин в трубчастій печі. Синтез нанокompозиту показано на рис. 1.12.



**Рис. 1.12.** Схематичне зображення синтезу з розплаву солі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [103].

Однак контроль морфології при цьому способі синтезу все ще низький через те, що отримані наночастинки неоднорідні. Тому метод росту в розплаві має ті ж недоліки, що і синтез в твердому стані, за винятком зменшеної температури реакції.

**Термічний розклад** є одним з широко використовуваних методів для синтезу наночастинок шпінелів [106], [107], [108], [109]. У цьому методі використовується розклад металів нітратів. Добре відомо, що метали нітратів розкладаються відповідно до їх активності у ряду металів  $\text{K} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Sn} > \text{Pb} > \text{H} > \text{Cu} > \text{Ag}$ , перед Mg до нітритів, між Mg і Cu до оксидів і після Cu до металів. Відповідно, налаштовуючи співвідношення метал нітратів, можна отримувати різноманітні матеріали шпінелей. Ще однією перевагою цього методу є можливість синтезу продуктів у великих кількостях з високою якістю. Також важливим аспектом синтезу наночастинок таким способом є необхідність теплової енергії, оскільки розклад нітратів є ендотермічною реакцією. Основним джерелом

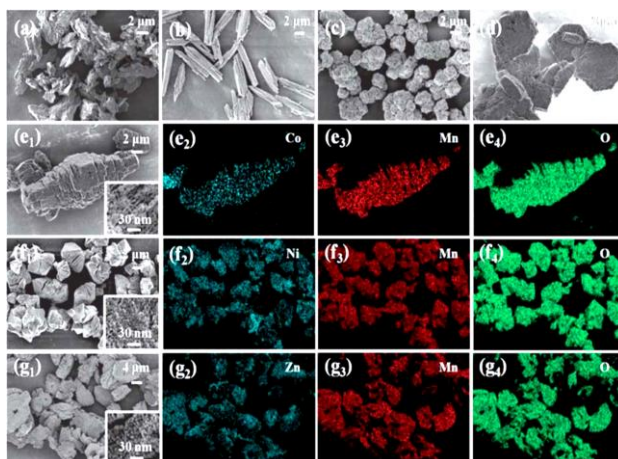
енергії може бути органічне пальне, наприклад, лимонна кислота, сечовина, фруктоза, гліцин і т. д. Тому для синтезу оксидних наночастинок достатньо мати нітрати металів та органічні паливні сполуки в відповідному мольному співвідношенні.

### 1.1.2.2. Методи синтезу в розчині

Методи синтезу в розчині:

- Осадження
- Гідротермічний або сольво-термічний
- Золь-гель
- Мікроемульсійний
- Мікрохвильовий

**Метод осадження** є одним із загальних методів синтезу наночастинок шпінелі [110], [111], [112], [113], [114],[115],[116]. Застосування цього методу може відбуватися при різних температурах (80-200 °C) за нормальних умов або в інертній атмосфері. В якості початкових матеріалів зазвичай використовуються солі сульфатів, хлоридів або нітратів, бівалентних та тривалентних прикурсорів.



**Рис.1.13.** СЕМ зображення: (a)-Mn, (b)-Co, (c)-Ni і (d)-Zn оксидів; СЕМ зображення біметалічний оксидів: (e<sub>1</sub>)-Co<sub>1</sub>Mn<sub>6</sub>, (f<sub>1</sub>)-Ni<sub>1</sub>Mn<sub>8</sub> і (g<sub>1</sub>)-Zn<sub>1</sub>Mn<sub>6</sub>; ЕДХ біметалічних оксидів: (e<sub>2</sub>) - Co, (e<sub>3</sub>)-Mn і (e<sub>4</sub>)-O в Co<sub>1</sub>Mn<sub>6</sub>, (f<sub>2</sub>)- Ni, (f<sub>3</sub>)-Mn і (f<sub>4</sub>)-O в Ni<sub>1</sub>Mn<sub>8</sub>, і (g<sub>2</sub>)-Zn, (g<sub>3</sub>)-Mn і (g<sub>4</sub>)-O в Zn<sub>1</sub>Mn<sub>6</sub>. [117]

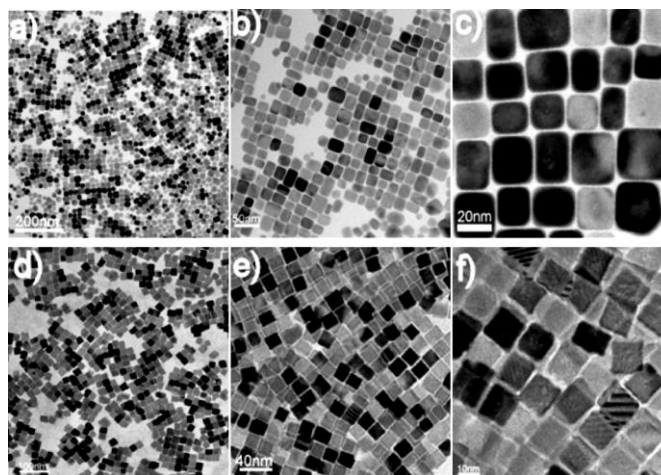
Осадження катіонів у наночастинки металоксидів, фактично спричинюється NaOH, NH<sub>4</sub>OH, KOH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH та іншими. Наприклад, Шуом [117] були отримані кілька структур метал оксидів, див. рис. 1.13.

Автор отримав наноструктури оксидів M, де M - Mn, Co, Ni, Zn (відповідно рис. 1.13 a-d) і біметалеві оксиди (Co<sub>1</sub>Mn<sub>6</sub>, Ni<sub>1</sub>Mn<sub>8</sub> і Zn<sub>1</sub>Mn<sub>6</sub>), індекс поряд з металом показує мольні співвідношення в оксидах. Показані на рис. 1.13 оксиди були отримані методом осадження та оброблені при 300 °C. З цієї роботи можна зробити висновок, що зміна співвідношення металу в оксидах дозволяє утворювати різні структури.

Також важливо контролювати рН під час осадження, оскільки цей параметр сильно впливає на кристалічну чистоту та морфологію кінцевого продукту. Зокрема, важливою частиною контролю за морфологією наночастинок є ліганди. Вони допомагають запобігти коагуляції наночастинок. Ліганди, які використовуються, головним чином органічні сполуки, серед яких найкращі - жирні кислоти.

**Метод гідротермічного / сольвотермічного синтезу** включає синтез структур різного типу у водяному (гідротермічний) або органічному (сольвотермічний) розчині. Основою синтезу є взаємодія початкових компонентів у розчинах розчинників у автоклавах під високим тиском, пов'язаним з температурою, яка застосовується під час синтезу, , [118], [119], [120] [121] [122-124]. Основні етапи включають: приготування розчину, що містить відповідні прекурсори; введення реактивів у необхідних кількостях в автоклав з встановленням необхідних параметрів часу відпалу при температурах (зазвичай в діапазоні від 90 до 200 °C).

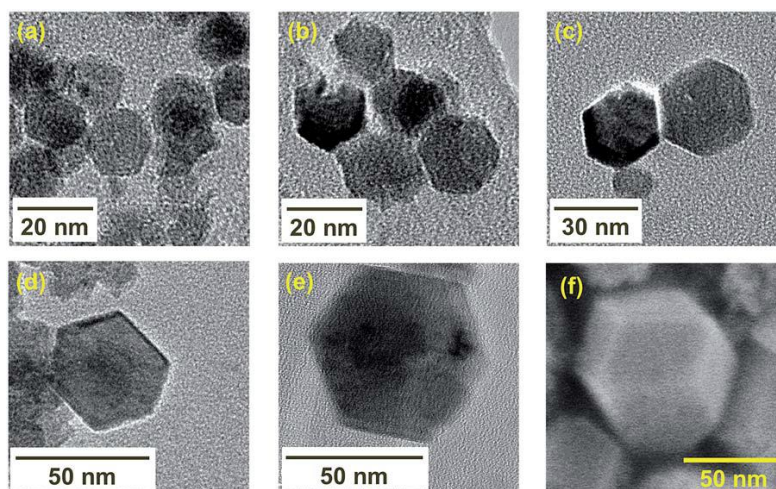
Метод гідротермічного синтезу ефективний для отримання високоструктурованих однорідних наноматеріалів із передбачуваними параметрами. Наприклад, Адіреді [125] опублікував рукопис про високий рівень контролю за морфологією. Були отримані однорідні кубоподібні наночастинки, див. на рис. 1.14 (a-c) та кубічні наночастинки BaTiO<sub>3</sub>, див. рис. 1.14-(d).



**Рис.1.14.** ПЕМ-зображення (а-с) кубоподібних та (d) кубічних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , що нанесені моношарово, (е та f) наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , нанесених в 2 шари, на мікроскопічну сітку. [125]

В основу методу синтезу НЧ  $\text{BaTiO}_3$  був покладений сольвотермічний підхід. Також слід відзначити, що розмір синтезованих нанокубів становить 22 нм, тому наночастинки можуть бути зібрані в суперрешітки, рис. 1.14 (e-f).

Хороший контроль морфології був показаний в роботі Суемацу [90]. Автор синтезував шестикутні наночастинки  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 1.15 a-b) з контрольованим розміром, змінюючи співвідношення вихідних реагентів (Таблиця 1.1).



**Рис.1.15.** Зображення TEM наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , приготовлених з (а) - зразок А, (b) - зразок В, (c) - зразок С, (d) - зразок D, (e) - зразок Е і (f) - СЕМ-зображення зразка Е. [90]

**Таблиця 1.1.**

Умови синтезу наночастинок BaTiO<sub>3</sub> із зазначенням приблизного середнього розміру кристалітів та середнього розміру колоїдних НЧ. [90]

Зразок	Прикурсор Ba, Ti в моль/л	H <sub>2</sub> O/Ti мольне спів	Середній розмір кристалітів, нм	Середній розмір частинок, нм
A	1.0	12	15	14
B	0.5	20	22	21
C	0.5	40	33	32
D	0.5	60	46	45
E	0.5	80	59	59

Як ми можемо побачити на рис. 1.15 (а-е) і таблиці 1.1, було успішно отримано набір наночастинок з розміром від 14 до 59 нм з контрольованою морфологією.

**Золь-гель метод**, і все частіше його використовують як комбінований метод золь-гель само-загоряння, оскільки основою для синтезу наночастинок цим способом є спровокувати сама запалюючого полум'я, за рахунок палевних агентів, які ініціюють самозапалювальне полум'я [126, 127], , [128], [129], [90, 130-137]. Цей процес дозволяє формувати оксидні наночастинок із стехіометрично підібраних катіонів металів. Цей метод також корисний для зміни розміру і морфології нанокompatитів в широкому діапазоні за допомогою вибору різних горючих агентів[126, 138, 139]. Інші переваги цього методу - простота технологічної реалізації та низька енерговитратність.

Метод мікроемульсії передбачає змішування реагентів у межах двох рідин з різною густиною шляхом додавання поверхнево-активного речовини [140], [141]. В основному цей метод призводить до формування високоякісних наночастинок, як показано, на рисунку 1.16.

Спочатку Чен отримав наносфери ZnMn<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> за допомогою реакції осадження в мікроемульсійній системі з використанням цетилтриметиламоній



бромиду як поверхнево-активної речовини. Потім були синтезовані пористі наносфери  $ZnMn_2O_4$  з діаметром 450 нм, які складаються з частинок розміром 20 нм (див. рис. 1.16).

Метод синтезу за допомогою мікрохвиль може бути інтерпретований короткочасовим синтезом. Основний принцип синтезу наноматеріалів таким чином полягає у підготовці стартових розчинів прекурсорів, за якими слідує застосування мікрохвильового опромінювання [142], [143], [144]. Ця процедура значно знижує температуру та час реакції. Проте цей ефект знижує контроль над морфологією.

Узагальнюючи, з усіх наведених методів синтезу є те, що найбільш корисними та зручними для синтезу наночастинок із контрольованим розміром та формою є гідротермічний, сольвотермічний та соль-гель методи.

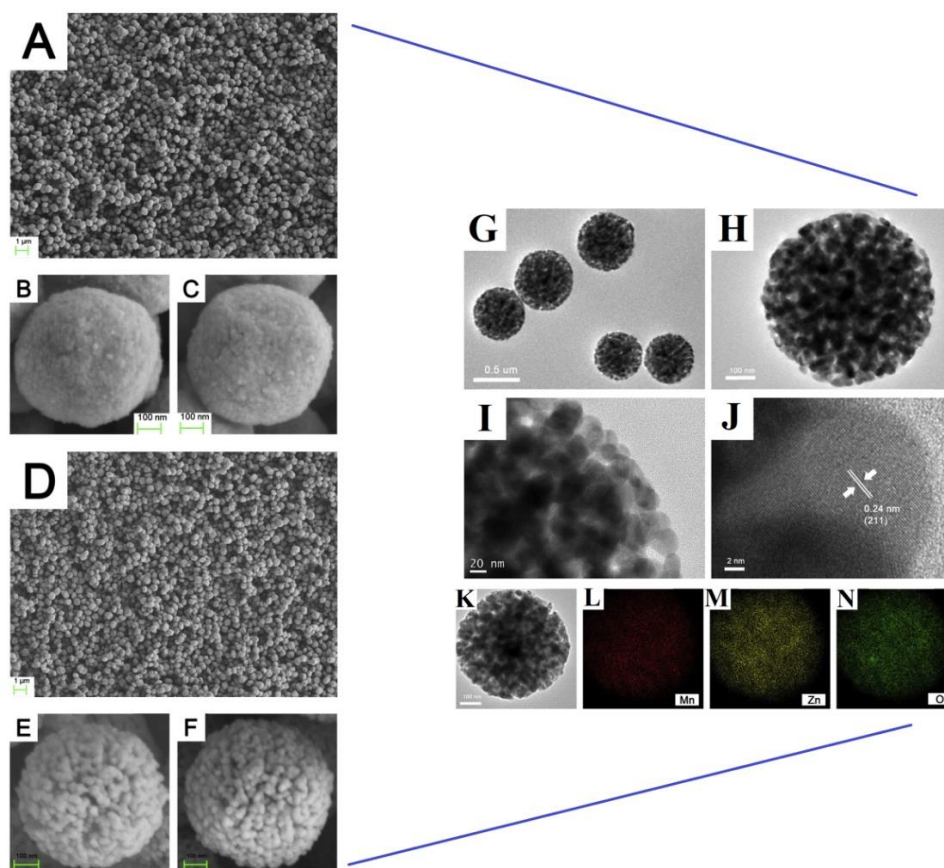
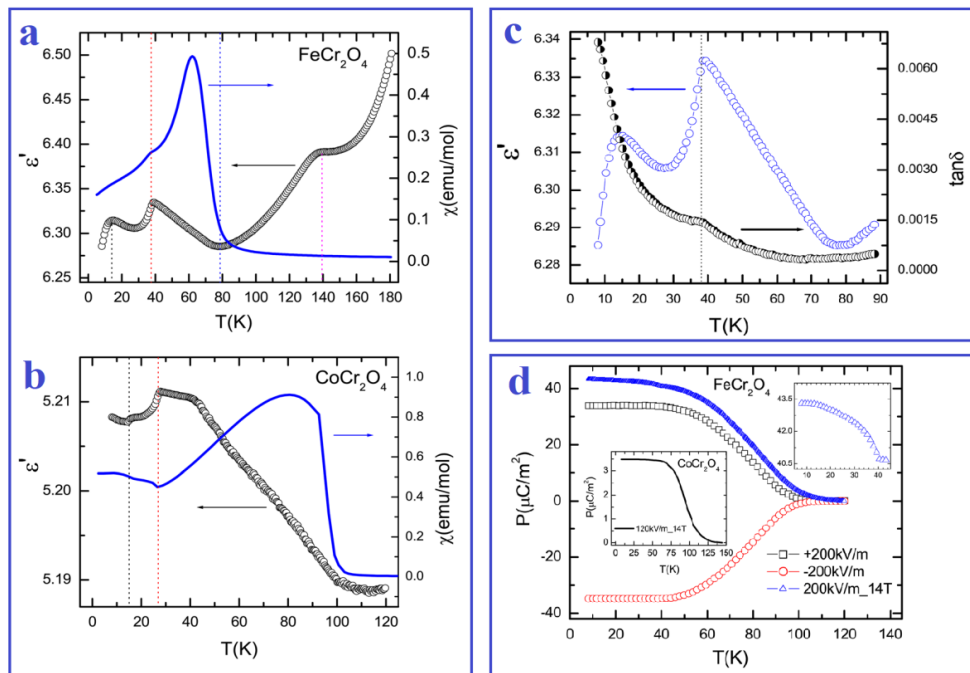


Рис.1.16. СЕМ зображення прекурсора  $ZnMn_2(CO_3)_3$  - (A-C) і пористої наносфери  $ZnMn_2O_4$  (D-F). ПЕМ зображення (G-I, K), Високороздільне ПЕМ зображення (J), ЕДХ елементів Mn-(L), Zn-(M) і O (N) з пористої наносфери  $ZnMn_2O_4$ . з [145]

## 1.2. Властивості нанорозмірних діелектричних оксидних частинок

Діелектричні метал хромітні наночастинки мають цікаві властивості з різних точок зору: магнітні, електричні, напівпровідникові, термічні, каталітичні, діелектричні[137], тощо. Різні дослідження присвячені вивченню та використанню наночастинок метал хромітів. Наприклад, у роботі Сінгха [146] показано вплив температури на діелектричну проникність ( $\epsilon'$ ) та електричну поляризацію (P) полікристалів  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . На рис. 1.17 (a) та (b) показана температурна залежність діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) при частоті 100 кГц під час нагрівання.



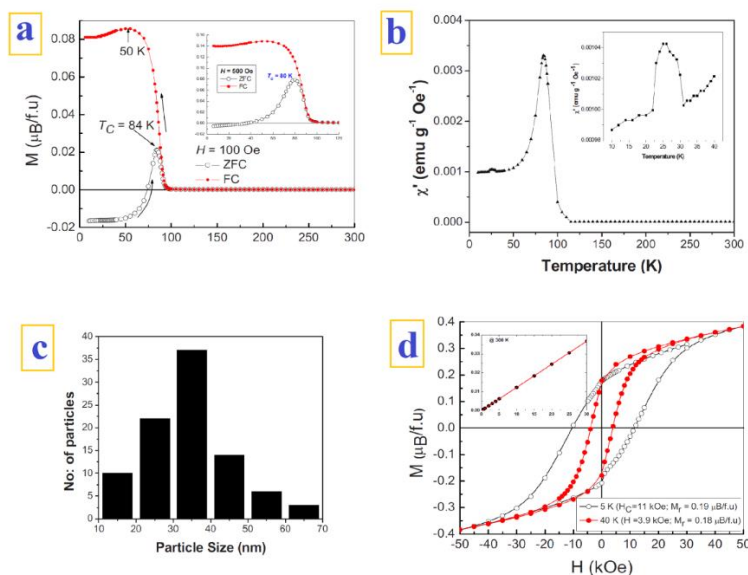
**Рис.1.17.** Температурна діелектрична проникність (ліва умовна вісь) і відповідні втрати ( $\tan\delta$ , права умовна вісь)  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  - (a) і  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  - (b), всі вимірювалися при 100 кГц. Діелектрична проникність  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  при низьких температурах (ліва умовна вісь) і відповідні втрати ( $\tan\delta$ , права умовна вісь), виміряні при 100 кГц - (c).  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ : температурно залежна поляризація після насичення статичним електричним полем при охолодженні ( $E = 200 \text{ кВ} / \text{м}$ ) та після охолодження магнітоелектричним полем ( $E = 200 \text{ кВ} / \text{м}$  та  $\mu_0 H = 14 \text{ Тл}$ ). (d) Вставка праворуч зверху: збільшення кривої поляризації, виміряної в магнітному полі. Вставка ліворуч знизу: температурно залежна поляризація для  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  після магнітоелектричного охолодження ( $E = 120 \text{ кВ} / \text{м}$ ,  $\mu_0 H = 14 \text{ Тл}$ ). [146]

Графік на рис. 1.17 (а) чітко показує перехід Жана-Теллера від кубічної до тетрагональної структури при  $T_{JT} \sim 140$  К для зразка  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Також було виявлено вгнуту точку при ферромагнітній температурі при  $T_c \sim 80$  К і конічний магнітний перехід при  $T_S = 38$  К, де виявлено різке зменшення діелектричної проникності. Для зразка  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  виявлені схожості в змінах нахилу, а саме  $T_c \sim 93$ К,  $T_S \sim 25$ К і  $T_{\text{lock-in}} = 15$ К. Далі для перевірки природи зміни діелектричних властивостей зразка  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  було проведено виміри при низькій температурі для  $\epsilon'$  і  $\tan\delta$  при 100 кГц, рис. 1.17 (с). Цікаво, що для обох кривих було виявлено спіральний магнітний порядок при одній і тій же температурі  $T_S \sim 38$ К, і значення  $\tan\delta$  в області  $T_c$  залишалося нижче  $10^{-3}$ . Отримані результати показують поведінку, яка очікується для реального конденсатора з недостатньою релаксаційною поведінкою. Також автори вперше виявили поляризацію зразка  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  в діапазоні температур до  $T_c$ , див. рис. 1.17 (d). Під час процесу нагрівання поляризація залишається приблизно сталою між 8 і 60 К зі значенням приблизно  $35 \mu\text{C} / \text{m}^2$ , потім вона змінюється на  $0 \mu\text{C} / \text{m}^2$  в діапазоні від 60 до 80 К, і, крім того, змінюється зі знаком поляризуючого електричного поля. З цього було зроблено висновок, що  $P$  існує як в неколінеарних ( $T < T_S$ ), так і в колінеарних ( $T_S < T < T_c$ ) магнітних станах, тому це доводить, що для наявності поляризації в  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  спіральний порядок не є обов'язковим.

У іншій роботі [147] були вивчені магнітні властивості наночастинок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . На рис. 1.18 (а) представлені залежність намагніченості від температури, вимірної в режимі охолодження до нульового поля (ZFC) та режимі охолодження в магнітному полі  $H = 100$  Ое і  $H = 500$  Ое (вставка) наночастинок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Значення  $M_{ZFC}$  відносно однакове до 50 К під час нагрівання, а потім різко зростає до позиції піку 84 К ( $T_c$ ). Однак значення  $M_{ZFC}$  при температурі менше 70 К є від'ємним. Дутта пояснив, що ця від'ємна намагніченість можлива в разі некомпенсованих спінів. Від'ємна намагніченість була вимірною і показана на рис. 1.18 (b). Отримане значення  $M_{ZFC}$  було менше 500 Ое, див. вставку на рис. 1.18 (b), де показано переорієнтування некомпенсованих спінів. На рис. 1.18(b) також представлені



іншофазні внески до змінної суцуптності при частоті збудження 10 кГц для наночастинок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Усі дослідження у статті [147] проводилися для наночастинок з середнім розміром 30-40 нм. Розподіл розмірів наночастинок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  показано на рисунку 1.18 (с).



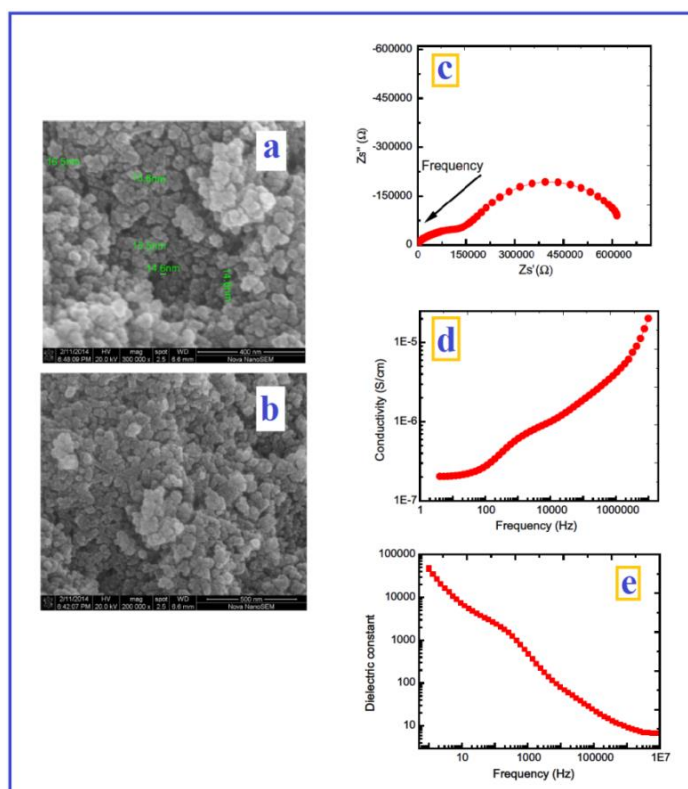
**Рис.1.18.** Наночастинки  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ; магнетизація в залежності від температури в умовах охолодження до нульового поля (ZFC) і в магнітному полі  $H = 100 \text{ Oe}$  та  $H = 500 \text{ Oe}$ , вставка графіку - (а). Виміряно реальну частину змінної суцуптності при частоті збудження 10 кГц, вставка - збільшений вид при температурі нижче 40 К - (b). Розподіл розмірів - (с). Петлі М-Н при 5 та 40 К умовах охолодження в магнітному полі  $H_{\text{FC}} = 100 \text{ Oe}$ , та вставка М від Н при 300 К - (d).[147]

Також було чітко показано гострий пік змінної магнітної сприйнятливості при настанні ферромагнітного переходу в  $T_C$ -регіоні, додатковий пік при 25 К показано вставкою на рис. 1.18 (d). Знайдені спостереження свідчать про наявність двох різних магнітних фаз: перша - при  $T_C = 84 \text{ K}$  для широкосмугового ферромагнітного упорядкування та друга - при  $T_s=25 \text{ K}$  для спіральних магнітних структур у наночастинках  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , отриманих в [147].

У іншій роботі опублікованою Назом [66], було досліджено діелектричні властивостям нанокристалів цинк хроміту. Спочатку нанокристали  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  були синтезовані гідротермічним методом, потім піддавали термічній обробці при 800 °С після чого отриманий зразок досліджували зі структурної та електричної точки

зору. На рис. 1.19 (a) і (b) показані зображення СЕМ при різному збільшенні. Було виявлено, що розмір частинок становить приблизно 30-40 нм, а також видно агломеровані частинки розміром до 80 нм. Зокрема за допомогою X-променевого аналізу було розраховано розмір кристалітів, який становить приблизно 15-16 нм.

На рис. 1.19 (c) показано графік імпедансу з формою двох на півкіл, які пов'язані з неоднорідністю матеріалу. Збільшення частоти позначено стрілкою. Дві отримані дуги на графіку імпедансу дозволяють зробити висновок, що існують принаймні два типи релаксаційних явищ з різними часами релаксації ( $\tau = RC$ ), де  $\tau$ ,  $R$  і  $C$  - це час релаксації, опір і ємність носіїв заряду, відповідно. З «fitting» параметрів, пов'язаних з опором і постійним фазовим елементом ( $Q$ ) зерен, встановлено, що  $Q_1 = 1.91 \cdot 10^{-10}$ ,  $R_1 = 22,732$  Ом, ( $n_1 = 0,83$ ) від поведінки  $C = R^{(1-n/n)}$   $Q^{1/n}$ , де  $n$  - параметр, який вимірює відхилення від ідеального конденсатора  $Q$  - це постійний фазовий елемент.

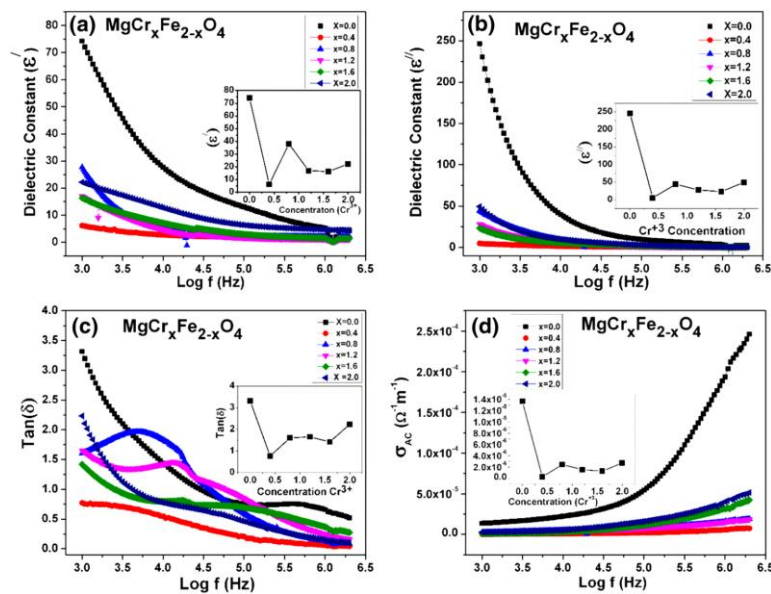


**Рис.1.19.** Скануючі електронні зображення зразка  $ZrCr_2O_4$ , підданого синтеризації при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (a) при збільшенні 300k та (b) при збільшенні 200k. Імпеданс аналіз (c), типові зміни провідності (d) та діелектричної константи (e) в залежності від частоти. Адаптовано з [66]

Зокрема, були отримані значення для другого і третього електроактивних регіонів:  $R_2 = 133,670 \text{ Ом}$ ,  $Q_2 = 4.62 \cdot 10^{-9}$  ( $n_2 = 0.64$ ) та  $R_3 = 520,540 \text{ Ом}$ ,  $Q_3 = 1.44 \cdot 10^{-8}$  ( $n_3 = 0.79$ ) відповідно. На рис. 1.19 (d) показані дані провідності нанокристалів  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , виміряні при різних частотах за атмосферних умовах. Як показано на графіку, зі збільшенням частоти спостерігається зростання даних провідності.

З лінійної апроксимації даних, що залежать від частоти, було визначено три нахили:  $s_1 = 0,37$  у діапазоні частот від 100 до 800 Гц,  $s_2 = 0,35$  у діапазоні від  $2 \cdot 10^4$ – $2 \cdot 10^5$  Гц і третій нахил  $s_3 = 0,65$  за високих частот. Знайдені три електроактивні області визначені з вищезазначених імпедансних графіків.

На рис. 1.19(e) показана дійсна частина діелектричної константи як функція від частоти. Графік показує наявність двох або більше двох поляризацій у нанокристалах цинкового хроміту. Нижче 60 Гц рекомендується розглядати дисперсію, пов'язану з міжфазною поляризацією, а на частоті порядку 1 кГц розглядається обертове переміщення диполів. На вищих, ніж  $2 \cdot 10^6$  Гц частотах діелектрична константа притаманна атомній та електронній поляризації, як незалежне значення.



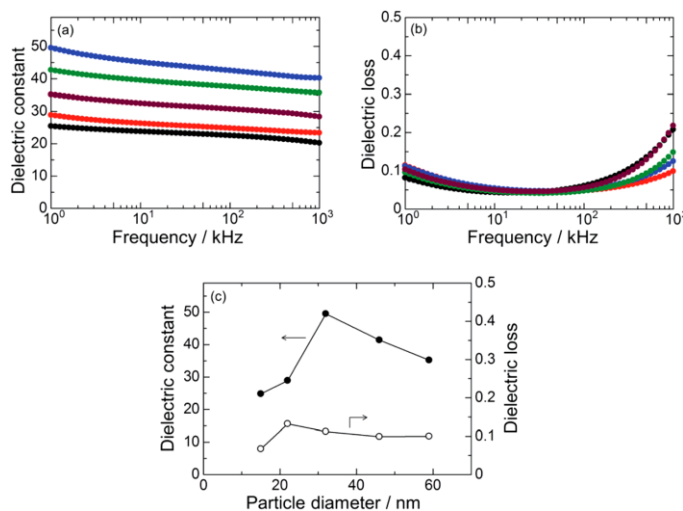
**Рис.1.20.** Значення діелектричної константи (a) - дійсна частина ( $\epsilon'$ ), (b) - уявна частина ( $\epsilon''$ ), (c) - діелектрична втрата  $\tan(\delta)$  та (d) - перемінна електропровідність з частотою. Вставки показують зміни параметрів з концентрацією Cr. [148].

Ще одним прикладом дослідження діелектричних властивостей є робота Хана[148]. Робота присвячена імпедансному дослідженню нанокристалів магнієвого фериту з часткою хрому. На рис. 1.20 зображено діелектричні вимірювання.

Дійсна діелектрична константа ( $\epsilon'$ ) та уявна частина ( $\epsilon''$ ) у діапазоні частот від 1 кГц до 2 МГц були визначені при кімнатній температурі. рис. 1.20 (a) і (b) ілюструє залежність між діелектричною константою. Значення  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  в усіх випадках зменшуються зі збільшенням частоти, поки не стають сталими при 1 МГц частотах, див. рис. 1.20 (a, b). Рис. 1.20 (c) показує зміну  $\tan\delta$  зі зростанням частоти.

Отримані результати свідчать про те, що на нижчих частотах значення  $\tan\delta$  досягає максимуму, а потім стає сталим на високих частотах. Також було виявлено зміну перемінної провідності, див. рис. 1.20 (d). Всі значення були отримані для  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, \text{ та } 2.0$ ) згідно з [148]

У роботі Суематцу та ін. [90] досліджено вплив наночастинок гексагональної форми з різним розміром на діелектричні властивості.

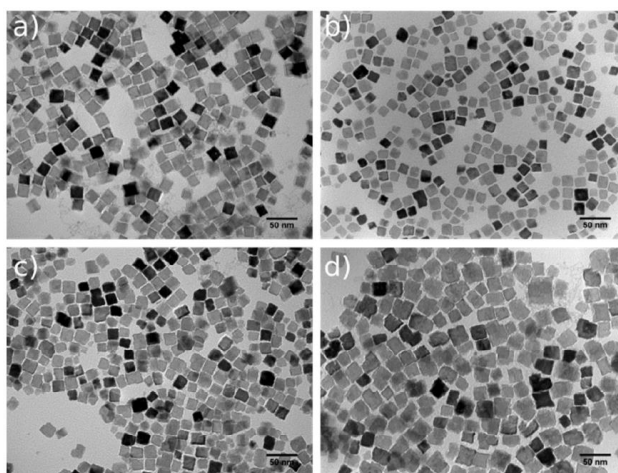


**Рис.1.21.** Залежність від частоти (a) діелектричної константи та (b) діелектричних втрат тонких плівок BaTiO<sub>3</sub>/SEI нанокompозиту, використовуючи (●) зразок А, (●) зразок В, (●) зразок С, (●) зразок D, (●) зразок Е. (c) Залежність діелектричної константи (●) та діелектричних втрат (○) від розміру частинок при 1 кГц. З [90]

Наночастинки BaTiO<sub>3</sub> були отримані з середнім розміром 14 нм, 21 нм, 32 нм, 45 нм і 59 нм. На рис. 1.21 (a) показано діелектричні залежності плівок, отриманих

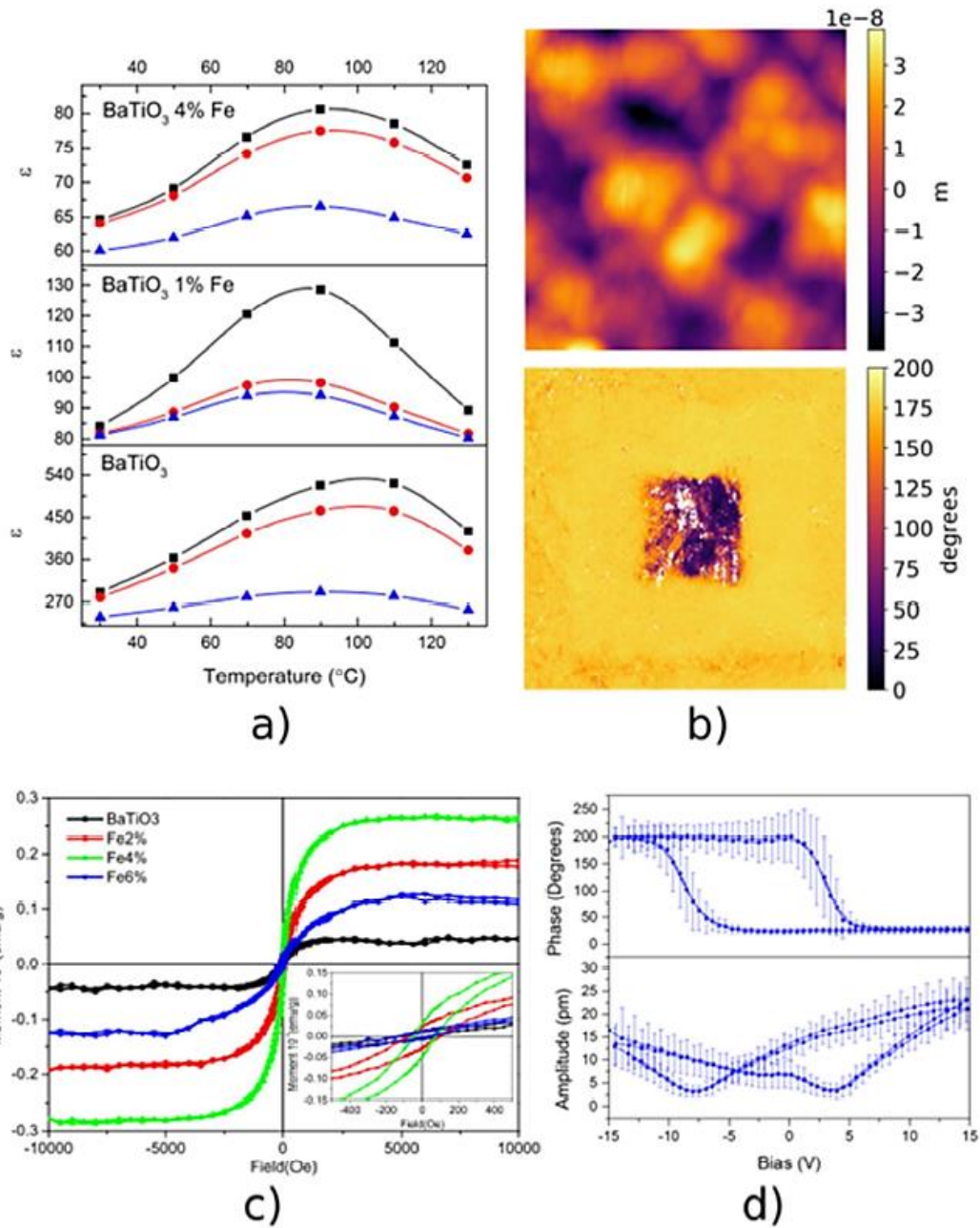
із зразків А-Е, в діапазоні частот  $10^0$ - $10^3$  кГц. Отримані результати свідчать, що діелектрична проникність складає більше 25 і майже 50 для плівки зі зразка С, діелектричні втрати менше 0,15 за частот нижче 100 кГц (рис. 1.21 b), та залежність діелектричної проникності та втрат від розміру частинок проілюстровано на рис. 1.21 с. [90].

В іншій статті [125] були отримані кубічні наночастинки ВаТіО<sub>3</sub>, леговані перехідними металами, як показано на рис. 1.22 (a-d), із середнім розміром 16,4 нм.



**Рис.1.22.** ПЕМ зображення легованих нанокристалів з а) Залізом, б) Манганом, с) Кобальтом та д) Хромом із фіксованою концентрацією 4%[149]

Після отримання наночастинок були досліджені їх феромагнітні та фєроелектричні властивості. На рис. 1.23 представлені результати діелектричних, п'єзоелектричних силових вимірювань (ПСВ) та магнітні властивості для зразків з домішками Fe. Рис. 1.23 (а) показує значення вимірної діелектричної проникності при температурі від 30 до 130 °С при частотах, чорний спектр 1 кГц, червоний 10 кГц і синій 100 кГц. Отримані результати свідчать про зниження діелектричної проникності зі збільшенням концентрації Fe. Також було зазначено пік приблизно в області 80-100 °С для всіх зрізків, який ймовірно, відповідає фєроелектричному-параелектричному фазовому переходу.



**Рис.1.23.** Фероелектричні та феромагнітні властивості Fe-легованих BaTiO<sub>3</sub>. а) Діелектричні вимірювання в діапазоні від 30 до 130 °С; чорний спектр 1 кГц, червоний 10 кГц, синій 100 кГц. б) Топографія (вверху) та фаза при резонансі (внизу) плівки з 1% Fe-легованих нанокристалів BaTiO<sub>3</sub>, розміщеними за -10В у центральному квадраті та +10В у зовнішньому квадраті (розмір скану 2 μм<sup>2</sup>). с) Дані магнітних вимірювань для Fe-легованих BaTiO<sub>3</sub>. d) Фаза та амплітуда, отримані з DART SS-PFM в області 6 μм<sup>2</sup> та усередненні сигнал фази та амплітуди. Похибки вимірювань зображені вздовж отриманих значень. [149].



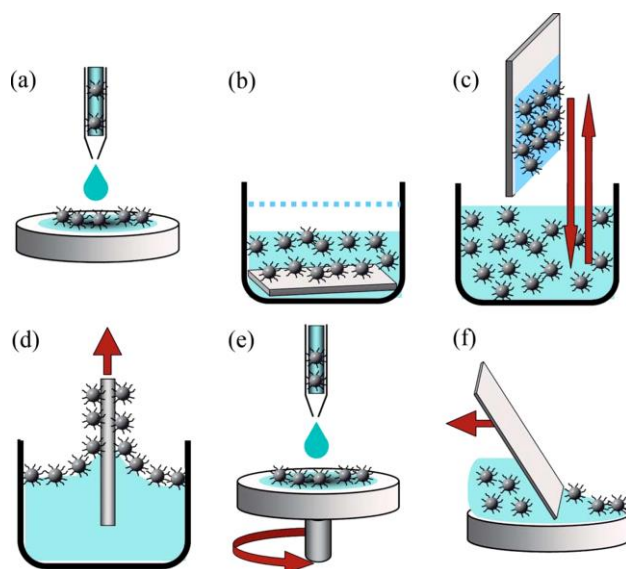
На рис. 1.23 (d) показані сигнали фази та амплітуди, зібрані в режимі спектроскопії перемикання DART (DART SS-PFM). З результатів DART SS-PFM було виявлено гістерезис у фазовому сигналі зі зміщенням фази на 180 °С, що підтверджує фероелектричні властивості матеріалу. Зокрема, для підтвердження наявності поляризації було отримано зображення фази. На рис. 1.23 (b) показано дві квадратні структури з напрямом поляризації вгору і вниз, які можуть бути реверсивно перемикані електричним полем. Дослідження методом вібруючого магнетометра ілюструється на рис. 1.23 (c). Отримані результати підтверджують феромагнітні властивості залізо легованих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ . Виміряна насичена магнетизація  $\text{BaTi}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_3$  зразка є найменшою серед метал легованих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  і має значення приблизно  $1 \cdot 10^{-4}$  ему/г, в той час як значення  $M_s$  для зразків із 2% і 4% заліза складало відповідно  $1.5 \cdot 10^{-4}$  та  $2.5 \cdot 10^{-4}$  ему/г.

Узагальнюючи, наночастинки діелектричних оксидів типу перовскиту  $\text{BaTiO}_3$  та шпінельного типу, а також їхні похідні з контрольованою морфологією, володіють унікальними діелектричними, фероелектричними, феромагнітними та іншими властивостями. Тому цей тип матеріалів є дуже цікавим з точки зору застосування як конденсаторів, транзисторів, пристроїв для зчитування пам'яті та інших девайсів.

### **1.3. Наноструктурування та методи організації наночастинок діелектричних оксидів**

В основному, для підготовки та організації будь-якого пристрою важливо дотримуватися головних кроків. По-перше, потрібно вибрати найбільш доцільний спосіб синтезу наночастинок, який дозволяє отримати наночастинки з однорідною формою та розміром. Далі слід вибрати спосіб нанесення наночастинок, що практично є основою для будь-якого типу виготовлення пристроїв. Одні із найкращих методів нанесення наночастинок, можна відзначити методи самоорганізації, див. рис. 1.24 [150]. Відомі шість основних методів самоорганізації: капельний або «drop casting» (рис. 1.26а), поглиблення в розчин

або «immersing»(рис. 1.24 b), занурення «dip-coating» (рис. 1.24 c), осадження Ленгмюра-Блоджетта (рис. 1.24 d), обертове нанесення або «spin-coating» (рис. 1.24 e) та доктор-блейд (рис. 1.24 f). Тепер давайте коротко опишемо всі згадані методи самоорганізації, щоб зрозуміти переваги та недоліки кожного процесу.



**Рис.1.24.** Схематичне зображення експериментальних підходів, що використовуються для осадження наночастинок методами самоорганізації моно- та багатшарових структур на поверхнях: а) крапельний, б) поглиблення або «immersion» підкладки в колоїдний розчин, с) занурення або «dip-coating» d) осадження Ленгмюра-Блоджетта, е) обертове або «spin-coating» нанесення, та f) доктор-блейд нанесення. Адаптовано з [150]

Метод крапельного нанесення, а також поглиблення підкладки в колоїдний розчин, полягають в нанесенні наночастинок на підкладці. Основний процес виготовлення плівки за допомогою цих методів - це контрольована випаровуваність розчину. Різниця між методами полягає у способі нанесення. У методі крапельного нанесення колоїдний розчин капається на поверхню і залишається для випаровування (рис. 1.24 а), а відповідно метод поглиблення полягає в зануренні підкладки в колоїдний розчин, після чого розчин залишають випаровуватись, щоб забезпечити виготовлення плівок (рис. 1.24 b)

Ще один метод самоорганізації - це метод занурення. Зазвичай цей процес включає в себе кілька занурень у колоїдний розчин. Але важливо зазначити, що

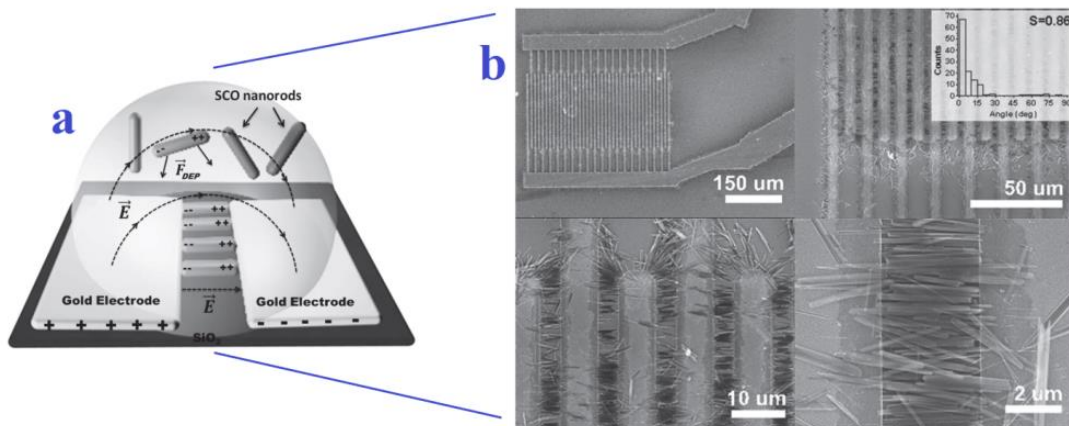


взаємодія між підкладкою та наночастинками або поверхнево-активними речовинами на частинках повинна бути міцною, щоб дозволити формування плівок під час вертикального процесу занурення. Цей метод підходить для виробництва двомірних або трьохмірних шарів.

Більш специфічним методом нанесення частинок є метод Лангмюра-Блоджетта (ЛБ), обертове нанесення та доктор-блейд метод. Осадження частинок методом ЛБ включає в себе створення плаваючого шару на рідкій поверхні (завдяки різниці густини плаваючого розчину та рідини під плаваючим шаром), що утворюється на межі повітря-рідина. Потім плаваючий шар із частинками переноситься на тверду поверхню (піролітичний графіт, кремній тощо), опускаючи вертикально орієнтовану підкладку в рідку підфазу (див. рис. 1.24 d). Метод обертового нанесення підходить для високошвидкісного нанесення частинок. Метод полягає в швидкому введенні колоїдного розчину при високих обертах на підкладкою. Тому через високі оберти підкладки розчинник миттєво випаровується, що дозволяє утворити високоякісну плівку за кілька секунд (див. рис. 1.24 e). Крім того, змінюючи концентрацію частинок, легко контролювати щільність шару частинок при відомій швидкості обертання.

І останнім методом самоорганізації є метод доктор-блейд. Відкладання частинок цим способом реалізується за допомогою рухомих лез, які рівномірно розподіляють по всій поверхні підкладки введений колоїдний розчин, див. рис. 1.24 (f).

Ще одним корисним методом структурного нанесення наночастинок є метод діелектрофорезу. Основою ідеєю методу є орієнтація діелектрика під дією нерівномірного електричного поля, як, наприклад, у роботі [151], де були організовані нанопалочки комплексної сполуки заліза між електродами (рис. 1.25 a-b).



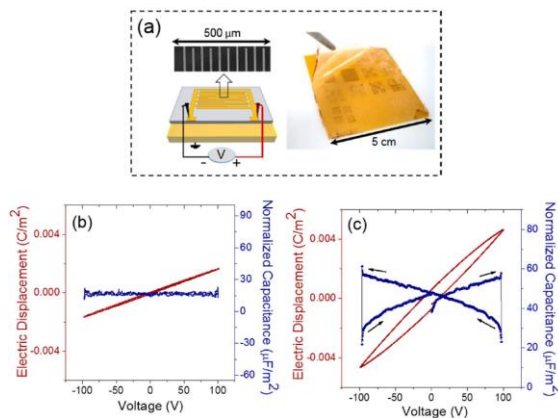
**Рис. 1.25.** Схематичне представлення процесу виготовлення пристрою – (a). СЕМ-зображення впорядкованих нанопаличок комплексу заліза, осаджених на електродних проміжках розміром 4 мкм – (b). Взято з [151]

Більш складними методами виготовлення плівок можна вважати хімічне осадження з пари, де плівка відкладається на підкладку з газоподібних реагентів [152-156], метод піролізного розпилення [157, 158] де рідкі компоненти реагують в аерозолі, плазмовий метод, де плівки отримуються з реагентів під час розпилення в умовах плазми [159, 160], метод відновлення пульсуючим лазером [161-166]. Проте ці методи є витратними і вимагають спеціальних приладів та підготовки попередніх реагентів, тому методи самоорганізації для структуризації наночастинок в плівки та подальшого виготовлення пристроїв є більш підходящими, зручними, швидкими для впровадження та застосовними на великій площі.

#### **1.4. Застосування матеріалів діелектричного типу в якості активних елементів в електронних пристроях**

З дня на день високопродуктивні пристрої привертають все більше уваги як з академічного, так і з індустріального середовища. Широкий потенціал високодіелектричних матеріалів в електронних пристроях очевидний, оскільки вони мають великі перспективи для виготовлення нових електронних пристроїв, таких як накопичувачі енергії, сенсори, конденсатори, транзистори, тощо. Однак реалізація переваг цих пристроїв вимагає ретельного дослідження та адаптації їхніх властивостей до конкретних завдань.

Наприклад, для виготовлення високопродуктивного транзистора необхідно отримати високоякісні тонкі плівки діелектриків. Наприклад, Парізі та ін. [2] успішно отримали високоякісні тонкі плівки з контрольованою товщиною на основі діелектричних наночастинок ВаТіО<sub>3</sub>. Крім того, групі вдалося інтегрувати отримані плівки на прозорі і гнучкі підкладки, які в подальшому використовувалися для створення прозорих і гнучких транзисторів [2]

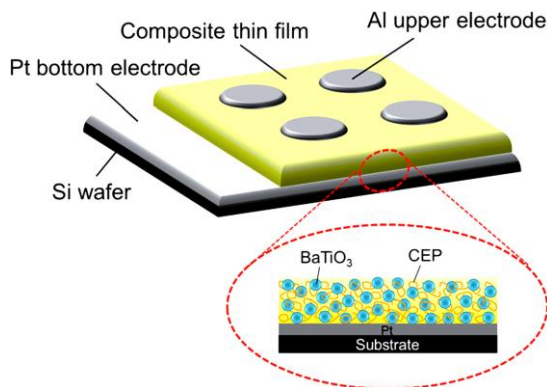


**Рис.1.26.** (а) Схема та фотографія геометрії конденсатора; (b, червона) характеристики  $D-V$  та (синя)  $C-V$  для чистого конденсатора P(VDF-HFP); (с, червона) характеристики  $D-V$  та (синя)  $C-V$  для ВаТіО<sub>3</sub>-P(VDF-HFP). [167]

Також Парізі та інші [167] підготували високоякісні полімерно-керамічні нанокомпозитні плівки, які були отримані на основі кубоподібних нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> як будівельних блоків для енергоефективних застосувань. В якості полімеру для включення наночастинок було використано полі (вініліден флуорид-кобальт-гексафторпропен) (P(VDF-HFP)). Виготовлений нанокомпозит був оцінений з точки зору діелектричних та фероелектричних властивостей. На рис. 1.26 показано схематичне зображення діелектричної плівки з електродами та виміряні характеристики  $C-V$  для чистого конденсатора P(VDF-HFP) і для нанокомпозиту. Підсумовуючи, отримана енергетична щільність ( $E=4,66$  Дж/см<sup>3</sup> при 150 МВ/м) для полімерно-керамічних нанокомпозитів свідчить про їхню придатність для використання в системах високої потужності, конденсаторах та інших пристроях для зберігання енергії.

Ще одне цікаве дослідження, пов'язане з застосуванням ВаТіО<sub>3</sub>, було проведено Суематсу та співавторами [90]. Його група опублікувала спосіб

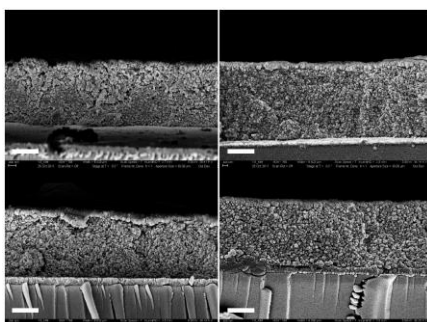
виготовлення нанокompозитної плівки з діелектричними властивостями. Зображення структури отриманого нанокompозиту подано на рис. 1.27.



**Рис. 1.27.** Схематичне зображення тонкої нанокompозитної плівки та  $\text{BaTiO}_3$  частинок в складі полімеру [90].

За допомогою методу «spin-coating» або обертове нанесення з колоїдного розчину була отримана нанокompозитна плівка  $\text{BaTiO}_3$ /полімер, яка була проаналізована, зокрема на діелектричні властивості де діелектрична стала для найкращої плівки складала порядка 50 [90], більше деталей на рис. 1.21 у розділі 1.2.

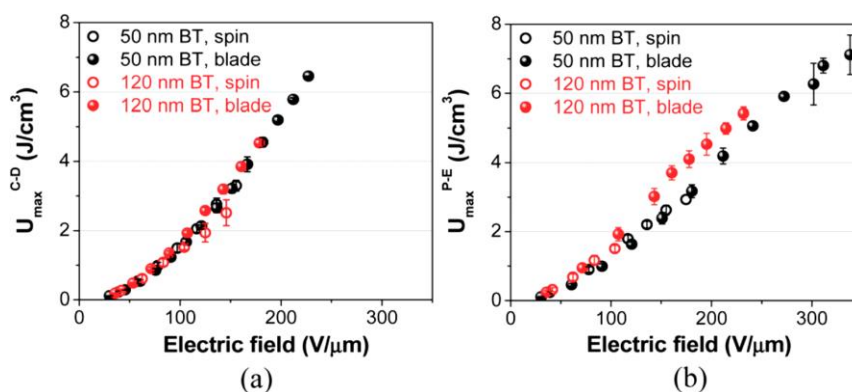
У іншій роботі [168] були вивчені діелектричні властивості, морфологія, структура та властивості накопичення енергії нанокompозитів  $\text{BaTiO}_3$ /фероелектричного полімеру, отриманих методом spin-coating нанесення та доктор блейд.



**Рис.1.28.** Поперечні SEM зображення нанокompозитних плівок  $\text{BT/P(VDF-co-HFP)}$  з вмістом 50% за об'ємом для 50 та 120 нм наночастинок  $\text{BT}$ , виготовлених за допомогою обртового нанесення або доктор блейд:  $\text{BT50s}$  (зверху ліворуч),  $\text{BT50b}$  (зверху праворуч),  $\text{BT120s}$  (знизу ліворуч) і  $\text{BT120b}$  (знизу праворуч). (Шкала 1 мкм).[168]

На рис.1.28 показано поперечний переріз наноккомпозитів, отриманих з ВаТiО<sub>3</sub> розміром 50 нм і 120 нм методом обертового нанесення (BT50s і BT120s) та доктор блейд (BT50b і BT120b).

Для позначення характеристик накопичення енергії було виміряно максимальну екстраговану енергетичну щільність ( $U_{\max}$ ) у режимах заряду - розряду (C-D) та поляризації - електричного поля (P-E). Отримані значення  $U_{\max}$  (C-D) та  $U_{\max}$  (P-E) для плівок (BT 50 нм), отриманих методом доктор блейд, становить приблизно 7 Дж/см<sup>3</sup>, що майже вдвічі більше, ніж для плівки, отриманої методом обертового нанесення. Для BT 120 нм значення становить від 2,5 до 4,5 Дж/см<sup>3</sup> та від 1,5 до 5,5 Дж/см<sup>3</sup> для методів C-D та P-E відповідно. Характеристики накопичення енергії показані на рис.1.29.



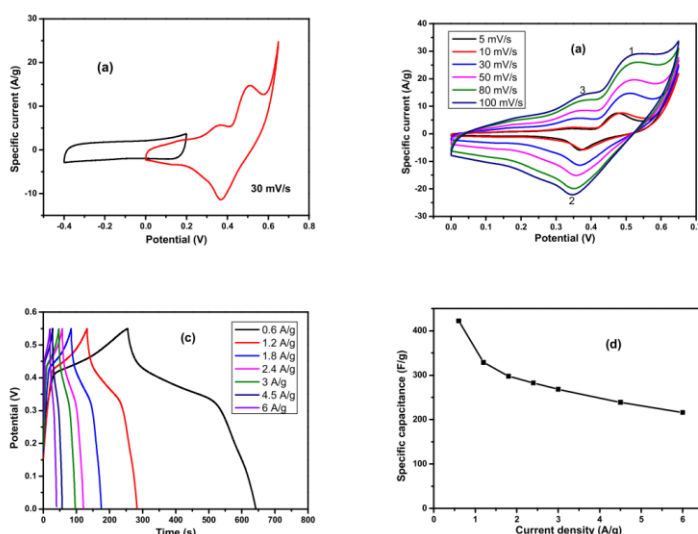
**Рис.1.29.** Отримані енергетичні щільності плівок BT/P(VDF-co-HFP) наноккомпозитів, визначені з (a) методу заряду-розряду (C-D) та (b) методу поляризації-електричного поля (P-E). Похибки представлені стандартними відхиленнями (1s). [168]

Підсумовуючи, наноккомпозит, отриманий за допомогою техніки доктор блейд, має удвічі кращі характеристики накопичення енергії, що пов'язано з більш рівномірним осадженням частинок на підкладку.

Ще одним напрямком застосування оксидних діелектриків в якості матеріалів для накопичення та зберігання енергії є індустрія суперконденсаторів. Сполуки типу шпінелів вважаються одними з найбільш перспективних матеріалів для включення в системи суперконденсаторів, оскільки вони мають необхідні діелектричні властивості. Один із наглядних прикладів у цьому напрямку є робота

Ксяоянг Ксу та ін. [23]. У своїй роботі він вперше використовував  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  як електродний матеріал для суперконденсатора. Характеристика пристрою проілюстрована на рис. 1.30. Графіки C-V виготовленого електрода  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  показані на рис. 1.30(a). Дослідження проведено в трьох електродній системі, звідки було знайдено найбільш придатний потенційний діапазон напруг 0-0,65 В, що призвело до високої ємності в цій області. Вимірні графіки C-V між 0-0,65 В для електрода  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в трьохелектродній установці ілюстровані на рисунку 1.32b.

Рис. 1.30(c) показує нелінійні GCD криві електрода  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , що свідчать про Фаратову окиснювально-відновну реакцію, яка співмірна з результатами CV. Знайдені авторами специфічні ємності показані на рис. 1.30(d). Значення специфічних ємностей суперконденсатора  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  складають 422, 329, 298, 283, 268, 239 та 216 Ф/г при густині струму 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3, 4.5 і 6 А/г, що вище, ніж для  $\text{NiO}$  (250 Ф/г при 0,5 А/г), оксиду графену/багатостінних вуглецевих нанотрубок/ $\text{NiO}$  (367 Ф/г при 1 А/г) та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (291 Ф/г при 0,25 А/г)



**Рис. 1.30.** Криві CV при різних потенційних діапазонах (a), CV-криві в діапазоні від 0 до 0,6 В (b), криві GCD (c) і специфічні ємності, обчислені з кривих GCD (d) для електрода  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  за участю трьохелектродної системи. [23]

Зокрема, в даній роботі дослідили стабільність ємності, де після 2000 циклів заряду/розряду суперконденсатора, ємність складала 80% від початкового значення [23], що подальше свідчить про актуальність використання шпінельних оксидних діелектричних матеріалів у сфері зберігання-накопичення енергії.

## 1.5. Висновки до розділу 1

1. Зацікавленість в діелектричних матеріалах із високими діелектричними константами серед наукової та комерційної спільноти стабільно зростає. Крім того, спостерігається значний розвиток в галузі покращення властивостей наноматеріалів та пов'язаних композитів за допомогою контролю морфологією частинок. Зокрема, значний інтерес представляє вплив морфологія граней на властивості діелектричних оксидних наночастинок, оскільки цей ефект був продемонстрований на оптичних, каталітичних та електричних властивостях нанорозмірних матеріалів, таких як CuO, CsSnBr<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, тощо.

2. Зокрема, наночастинки на основі барій титанату та метал хромітів викликали значний інтерес як діелектричні матеріали, оскільки їх діелектричні константи на десятки та тисячі разів вищі, ніж у промислового діоксиду кремнію.

3. Серед найефективніших методів синтезу оксидних наночастинок варто відзначити сольвотермічний та золь-гель метод самозагоряння. Ці два підходи є не лише доступними, але також проявляють високий ступінь селективності під час процесу синтезу. Також, дані методи надають точний контроль над геометричними параметрами наночастинок, тим самим впливаючи на властивості матеріалу.

4. З погляду виготовлення тонких плівок із колоїдних розчинів, діелектрофорез та метод капельного нанесення (drop-casting) виділяються як високоефективні методи. Ці техніки мають кілька переваг, включаючи використання всього матеріалу без втрат, на відміну від методів, які включають занурення в розчин або обертового нанесення (spin-coating). Крім того, вони дозволяють створювати неперервні тонкі плівки з мінімальними перепадами висот.

## **РОЗДІЛ 2. ОПИС ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЛЕКТРИЧНИХ ОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ**

### **2.1. Інструменти мікроскопії**

Візуалізація та дослідження об'єктів, розмір яких менший, ніж може розпізнати око людини, вимагає відповідного обладнання. Існують кілька технік мікроскопії, які можна використовувати в залежності від методу аналізу або потреб. Наприклад, скануючий електронний мікроскоп дозволяє досліджувати поверхню або морфологію на мікро- та наномасштабному рівні. Крім того, однією з найкорисніших технік для внутрішнього дослідження наномасштабних систем з багатошаровою структурою, наприклад, частки типу "ядро-оболонка", є трансмісійна електронна мікроскопія. Для детального вивчення топографії матеріалу можна використовувати атомно-силову мікроскопію.

#### **2.1.1. Скануючий електронний мікроскоп з емісією поля та енергодисперсійний X-променевиий аналіз**

Коли метою є спостереження частинок із розміром, меншим за довжину хвилі світла, потрібні надзвичайно маленькі частинки, здатні захоплювати ціль та візуалізувати дуже малі об'єкти. Однією з найкращих частинок для цієї мети є електрони. Електрон - це фундаментальна та заряджена частинка, яка дозволяє збільшити зображення до ста тисяч разів.

Скануючий електронний мікроскоп - це ефективний метод, який дозволяє збирати детальну інформацію про склад, морфологію та структуру аналізованих зразків [169]. Після винайдення першого скануючого електронного мікроскопа у 1942 році було встановлено, що вторинні електрони (SE) демонструють топографічний контраст за допомогою позитивного електрода для збору, а не зразка. Протягом часу було зроблено кілька досягнень, і вперше в 1965 році був представлений комерційний екземпляр скануючого електронного мікроскопа (SEM).

Головні частини приладу скануючого електронного мікроскопа (SEM) можна описати наступним чином:



- Електронне джерело, також називається електронною гарматою
- Колонна з електромагнітними лінзами
- Система відхилення, яка складається з скануючих котушок
- Детектор електронів
- Камера для дослідження зразків
- Робоча комп'ютерна система

Для аналізу мікроструктури зразків потрібні наступні кроки:

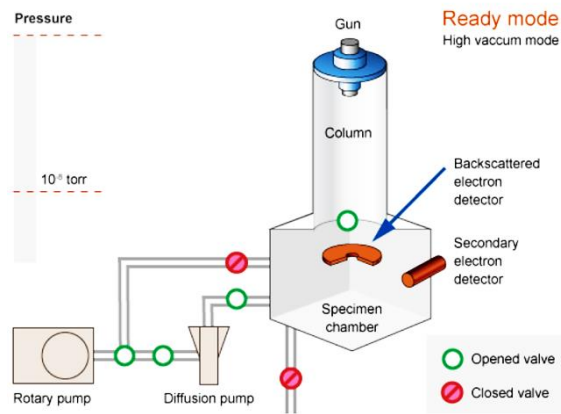
1) Генерація електронів: Електрони генеруються в електронному джерелі, утворюючи пучок з високою енергією під впливом електричного поля з потенціалом прискорення від 100 до 30000 вольт, в залежності від зразка, який потрібно виміряти.

2) Потім електрони спускаються по колонці з електромагнітними лінзами, де електронний пучок стискається і фокусується на зразку. Розмір плями фокусованого пучка, в основному, менше 10 нм, що необхідно для отримання чіткого зображення. Також важливою умовою для вимірювання є високий вакуум, що необхідний для вільного переміщення електронного пучка до зразка.

3) Фокусований пучок потім спрямовується на окремі точки зразка за допомогою котушок відхилення, утворюючи скануючий пучок, який рухається по поверхні зразка.

4) Взаємодія електронів із зразком. Коли скануючий пучок досягає поверхні зразка, він взаємодіє з атомами або молекулами, переважно на поверхні, спричиняючи різні явища, такі як випромінювання вторинних електронів, розсіяні електрони, резонансне рентгеновське випромінювання та інші, які збираються детекторами, розташованими в камері зразка, див. рис. 2.1.

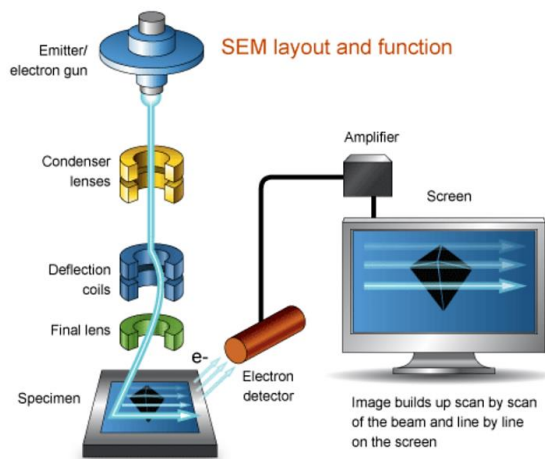
5) Потім отриманий сигнал обробляється і відображається на екрані, після чого оператор може покращити якість зображення за допомогою інтенсивності та яскравості, поки зображення не стане чітким.



**Рис. 2.1.** Розташування детекторів вторинних електронів та розсіяних електронів у системі СЕМ. [170]

Детальна ілюстрація схеми та функціональності СЕМ подана на рис. 2.2.

З плином часу і розвитком технологій був винайдений скануючий електронний мікроскоп з емісією поля. За допомогою даної техніки стали доступні зображення з вищим розширенням.



**Рис. 2.2.** Компоненти скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) та їхні принципи роботи [170]

Принцип роботи цих мікроскопів схожий на звичайні скануючі електронні мікроскопи (СЕМ), оскільки поверхню також сканують електронами з пучка. Основна відмінність між ними полягає у системі генерації електронів. У СЕМ з польовою емісією використовується гармата з польовим ефектом. Ця гармата фокусує низькоенергетичні і високоенергетичні електрони при низькому електричному потенціалі з напругою приблизно 0,02-5 кВ, що збільшує просторову роздільну здатність.

Недоліки звичайної електронної мікроскопії полягають в тому, що під час нагрівання вольфрамового філаменту відокремлені від нього електрони забруднюють поверхню зразка, в той час як в мікроскопа з емісією поля це проблема відсутня. Для мікроскопа з емісією поля не потрібна теплова енергія для подолання потенціалу поверхні; її замінює високо-енергетичне електричне поле, застосоване до поверхні зразка. Зокрема роздільна здатність в мікроскопа з емісією поля є вищою і становить приблизно 1,4 нм або навіть краще, де для звичайного СЕМ вона становить приблизно 3-7 нм.

**Енергодисперсійний X-променевий аналіз або ЕДХ** є одним із загальноновживаних методів елементного аналізу. Зазвичай мікроскопи різного типу (СЕМ, ПЕМ чи ін.) оснащені обладнанням для ЕДХ аналізу. Поєднання мікроскопа та обладнання ЕДХ дозволяє проводити комплексну оцінку морфології, топографії та елементного складу зразка.

Принцип аналізу ЕДХ наступний: при роботі Скануючого або Просвічуючого Електронного Мікроскопа високоенергетичний електронний промінь взаємодіє зі зразком. Деякі з цих електронів зіштовхуються з електронами, розташованими на нижчому рівні енергії, що призводить до розсіювання обох і виходу з атома. В результаті електрон, розташований на більшому енергетичному рівні, падає на рівень з меншою енергією. Переходячи на рівень з меншою енергією, цей електрон випромінює енергію, визначену у вигляді характерних рентгенівських променів.

Характерні рентгенівські промені мають визначене значення енергії для кожного елемента. За допомогою енергії отриманих рентгенівських променів можна визначити наявність та якісну кількість елементів у зразку. Шляхом вимірювання інтенсивності виявлених рентгенівських променів можна визначити вміст шуканого елемента та сегрегацію аналізованої області, а саме - картографування рентгенівських променів.

### **2.1.2. Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ)**

Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), так само як скануюча електронна мікроскопія(СЕМ), є потужним інструментом, що дозволяє детально

досліджувати об'єкти на нанометровому рівні. Однак метод ПЕМ головним чином спрямований на аналіз параметрів матеріалу в пропусканні, включаючи його структуру і властивості.

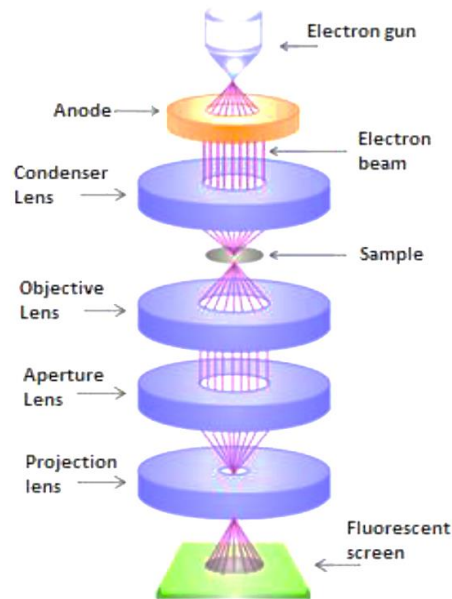
Принцип роботи приладів ПЕМ базується на взаємодії фокусованих електронів з об'єктом, який досліджується. Основна ідея аналізу полягає в тому, що електронний пучок, який випускається з випромінювача, проходить через зразок з невеликою товщиною або нанометровими частинками і далі розсіюється на його структурі. Просвічуюча електронна мікроскопія вимагає використання високоенергетичних електронів, зазвичай в діапазоні від 100 кеВ до 300 кеВ, оскільки це значно підвищує роздільну здатність зображення. Це стає можливим завдяки короткій довжині хвилі електронів при зазначеній напрузі прискорення.

Після проходження через зразок розсіяні електрони спрямовуються на детектор, який розташований під зразком. Після того, як електрони розсіюються від зразка до детектора, вони викликають електричні сигнали, які використовуються для формування зображення. Здатність електронів проходити через зразок сильно залежить від напруги прискорення, структури зразка та його товщини. Просвічуюча електронна мікроскопія дозволяє досліджувати внутрішню структуру неорганічних, органічних і біологічних об'єктів на нанометровому рівні.

Основні компоненти техніки просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) можна описати наступним чином:

- Електронна гармата, де випромінюється електронний пучок.
- Система конденсаторів, утворена численними лінзами, необхідними для фокусування пучка на зразок.
- Утримувач зразка.
- Детектори та світловий екран, розташовані під зразком.
- Система запису зображення та програмне забезпечення.

Докладна ілюстрація структури та принципу функціонування просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) подана на рис.2.3.



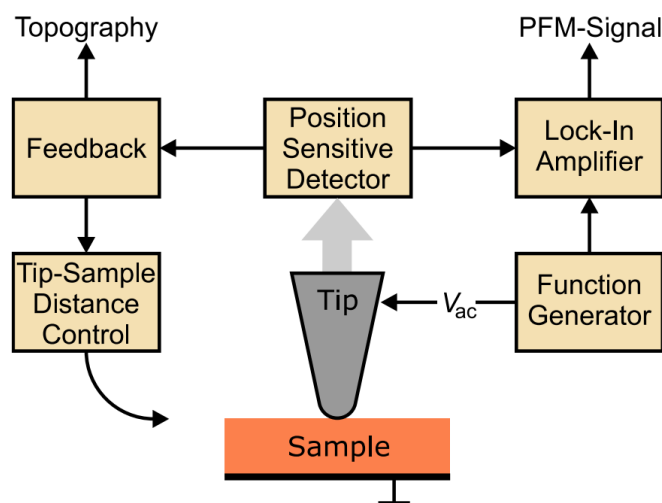
**Рис 2.3.** Компоненти та принцип роботи просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ).[171]

### 2.1.3. П'єзоелектрична силова мікроскопія

Метод п'єзоелектричної силової мікроскопії (ПСМ) було вперше продемонстровано Гутнером і Дрансфельдом в 1992 році [172]. Вони показали, що в ферроелектричних полімерах можна спрямовувати локальні домени за допомогою кантилевела і потім отримувати зображення витягнутої структури доменів. З часом PFM стала одним із провідних методів дослідження ферроелектричних матеріалів, оскільки вона дозволяє аналізувати зразки як в повітрі, так і в рідині. Можливий також аналіз у реальному часі. Ще однією перевагою PFM є неруйнівний метод аналізу і дослідження топографії на нанометровому рівні.

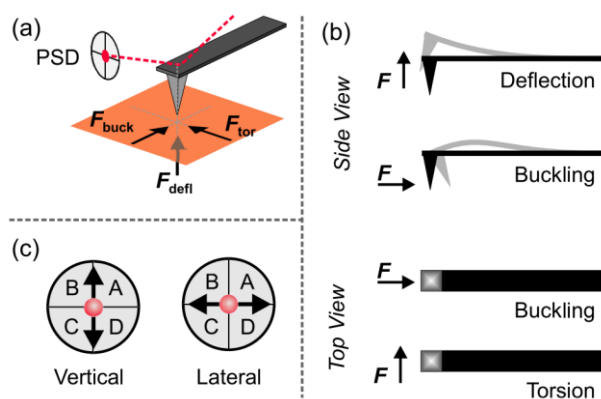
Основна частина експериментального обладнання для п'єзоелектричної силової мікроскопії проілюстрована на рис. 2.4., де за допомогою кантилевера та детектора може бути зібрана інформація про топографію з одного боку та п'єзовідгук з іншого. В основному для вимірювань методом ПСМ потрібно дотримуватися кількох умов. По-перше, підставка для тримання зразка повинна бути провідною. Необхідно надавати потенціал зразку через кантилевелер за допомогою функціонального генератора до нижнього електрода і відповідного

зразка між ними. Напруга, яку прикладають до кантилевера, називається змінною напругою  $V_{ac}$  з амплітудою  $V$  та частотою  $f$ .



**Рис.2.4.** Ліва сторона представляє схематичне зображення режиму контактної скануючої силової мікроскопії, з модернізованим режимом роботи ПСМ (права сторона). [173]

Під час вимірювань методом ПСМ кантилевер слідує за поверхнею зразка, яке відбувається на вершині кантилевера. Напрямок руху кантилевера визначається змінною напругою, яка застосовується до нього.



**Рис.2.5.** Зміщення кантилевера в залежності від сил, що діють на наконечник. (a)  $F_{defl}$  викликає згин,  $F_{buck}$  викликає вигин, а  $F_{tor}$  викликає кручіння кантилевера. (b) показує бічний та верхній види рухів кантилевера. (c) ілюструє можливі рухи лазерного пучна на сегментах фотодетектора.  $F_{buck}$  та  $F_{defl}$  призводять до вертикального сигналу,  $F_{tor}$  призводить лише до горизонтального сигналу. [173]

Тому деформації можливі в будь-якому напрямку, що може призводити до згину, вигину або кручіння кантилевера. Інформацію про топографію зразка

генерує принцип атомної силової мікроскопії, де лазер фокусується на кантилевері, а через рухи кантилевера лазер відображається під різним кутом, що дозволяє точно зображувати поверхню. Відбиття лазера реєструється сегментами фотодетектора, де положення лазерного пучка змінюється в залежності від деформації кантилевера. Див. ілюстрацію на рис. 2.5.

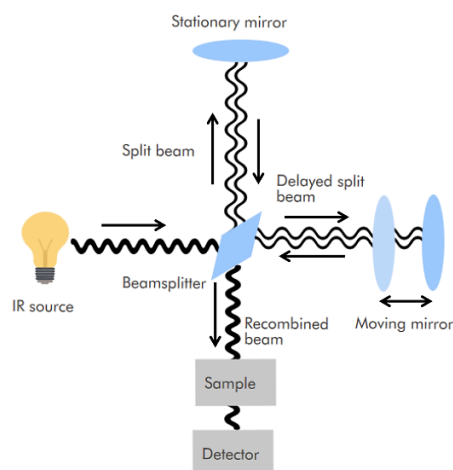
## **2.2. Оптичні методи спектроскопії**

### **2.2.1. Фур'є-перетворююча інфрачервона спектроскопія (ФП-ІЧ)**

Фур'є-перетворююча інфрачервона спектроскопія (ФП-ІЧ) використовує математичний процес, а саме фур'є-перетворення, для перетворення сирових даних інтерферограми в актуальний спектр. Метод ФП-ІЧ може використовуватися у двох режимах, трансмісії або поглинання, для отримання інфрачервоного спектру зразка (зазвичай рідина або твердий матеріал). Аналіз ФП-ІЧ використовується для ідентифікації наявності неорганічних і органічних сполук у зразку. В залежності від діапазону поглинання інфрачервоного випромінювання, який зазвичай становить від 500 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ , специфічні молекулярні групи, які переважають у зразку, визначаються за даними спектра, отриманими за допомогою програмного забезпечення ІЧ спектроскопії.

Принцип роботи приладу ФП-ІЧ наступний. Два інфрачервоні промені використовуються для створення інтерференції між ними, що називається інтерферограмою. Цей процес зазвичай досягається за допомогою Мічелсонівського інтерферометра, див. рис. 2.6. Сигнал, що генерується Мічелсонівським інтерферометром, розкладається на частоти. Потім за допомогою алгоритмів фур'є-перетворення сигнал формується. Перший Мічелсонівський інтерферометр складався з джерела інфрачервоного світла, двох перпендикулярних дзеркал (нерухомого та рухомого) і напівпрозорого роздільника променя.

У інтерферометрі світловий промінь інфрачервоного світла, який піддався колімуванню (тобто вирівнюванню) інтенсивності, розділяється передусім з приблизно рівною інтенсивністю



**Рис.2.6.** Зображення Мічелсонівського інтерферометра, який використовується в сучасних приладах ФП-ІЧ. [174]

Подальше поділені промені відбиваються системою дзеркал (як нерухомим, так і рухомим дзеркалом). Світло повертається до роздільника променя, де вони взаємодіють між собою, як показано на рис. 2.6.

### 2.2.2. Раманівська спектроскопія

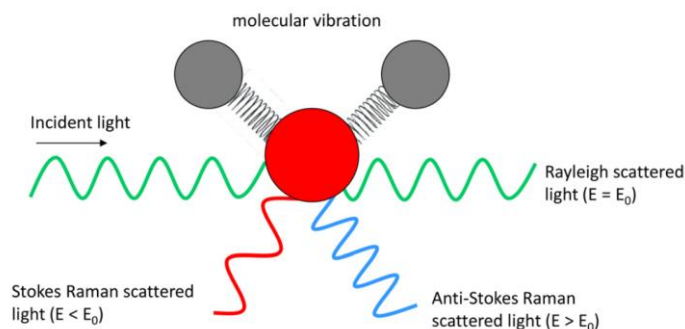
Раманівська спектроскопія є одним із неруйнівних методів аналізу, який дозволяє збирати докладну інформацію про хімічну фазу, структуру, кристалічність та молекулярні взаємодії. Основний механізм аналізу ґрунтується на взаємодії світла з хімічними зв'язками матеріалу.

Раманівський розсіяний аналіз полягає в розсіюванні молекулами зразка падаючого світла від джерела світла з високою інтенсивністю лазера. Зазвичай розсіяне світло має ту саму довжину хвилі, що і джерело лазера і не містить корисної інформації, і це відомо як Рейлі-розсіяння. Проте невелика кількість світла, приблизно 0.0000001%, розсіюється під різними довжинами хвиль. Таке розсіяне світло безпосередньо залежить від хімічної структури зразка і називається Раманівським розсіянням.

Принципи аналізу Рамана полягають у виявленні кількох піків на спектрі, які вказують на довжину хвилі та інтенсивність розсіяного Раманівського світла. Кожен зібраний пік відповідає конкретному коливанню молекулярного зв'язку, включаючи органічні та неорганічні, коливання полімерних ланцюгів чи



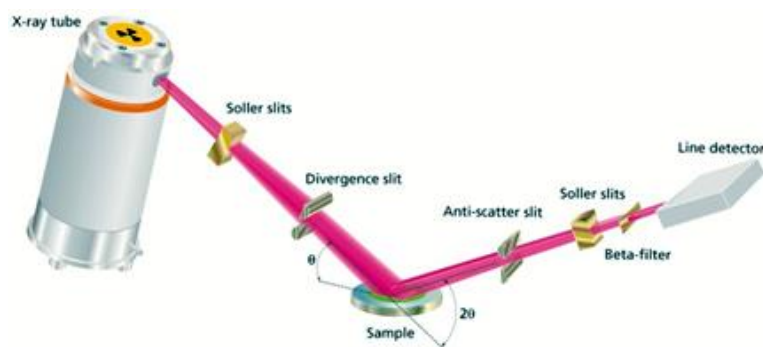
коливання гратки, тощо. Взаємодія лазера від джерела з молекулою дає три можливі сигнали, як ілюструється на рис. 2.7.



**Рис. 2.7.** Типи розсіювання довжини хвилі, які можуть виникати при взаємодії світла з молекулою. [175]

### 2.3. X-променева порошкова дифракція

Метод рентгенівської дифракції заснований на монохроматичній інтерференції рентгенівських променів і кристалічного зразка. За допомогою електронно-променевої трубки рентгенівське випромінювання генерується і фільтрується для формування концентрованого монохроматичного випромінювання, яке потім спрямовується на зразок. Взаємодія згенерованих променів зі зразком призводить до інтерференції та дифракції променів, коли умови вимірювання відповідають закону Брегга ( $n\lambda=2d \sin \theta$ ).



**Рис.2.8.** Ілюстрація принципу роботи рентгеноструктурного аналізу [176]

Цей закон пов'язує відстань між кристалічними ґратками, кут дифракції і довжину хвилі електромагнітного випромінювання в кристалічному зразку. Потім ці дифраговані рентгенівські промені виявляються, підраховуються і обробляються. Скануючи зразок під кутами  $2\theta$ , необхідно досягти всіх можливих

напрямків дифракції кристалічної решітки, обумовлених орієнтацією (зазвичай випадковою) порошкового матеріалу.

Перетворення дифракційних сигналів у d-відстані дозволяє ідентифікувати мінерал, оскільки для кожного мінералу встановлені унікальні d-відстані. В основному, це досягається шляхом порівняння d-відстаней зі стандартними еталонними зразками. Всі дифракційні аналізи ґрунтуються на генерації рентгенівських променів у рентгенівській трубці. Потім згенеровані рентгенівські промені спрямовуються на аналізований матеріал після збору дифрагованих променів. Кут між падаючими і дифрагованими променями є ключовим компонентом будь-якої дифракції.

#### **2.4. Імпеданс спектроскопія**

Спектроскопічні вимірювання включають велику гаму частот, що використовуються під час аналізу. Залежно від режиму аналізу і частотного діапазону, спектроскопічне дослідження може бути пов'язане з численними методами аналізу, такими як, наприклад, коливальний (ФП-ІЧ або Раманівська спектроскопія), ультрафіолетовий або рентгенівський аналізи.

Однак, з великого діапазону частот спектроскопія вище  $10^{12}$  Гц розглядається як широкосмугова діелектрична спектроскопія (ШДС) або імпедансний аналіз, яка вивчає поляризацію, обертання і релаксацію диполів під дією електричного поля. У порівнянні з іншими частотно-залежними аналізами в імпедансних приладах джерело світла замінено на коливальну напругу, керовану сучасною електронікою. Як функція частоти і часу аналізу орієнтований на дослідження, присвячені руху присутніх електронних диполів в матеріалах під дією електричного поля. Цікаво, що частоти, на яких диполі реагують, пов'язані з часом релаксації системи. У методі ШДС використовується основний принцип зберігання електричного заряду, запропонований Майклом Фарадеєм у 19 столітті. Фарадей показав, що ємність системи, побудованої з двох плоскопаралельних електродів з площею  $A$  і розділених матеріалом з відносною діелектричною проникністю  $\epsilon$  і товщиною  $d$ , яка дорівнює відстані між електродами, рівна

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

де  $\epsilon_0$  - діелектрична проникність вакууму, яка дорівнює  $8,854 \times 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ . З цього рівняння починається основна логіка діелектричної спектроскопії. Діелектрична проникність системи за різних умов (температура, тиск, частота) визначається ємністю. Це тому, що діелектрична константа або проникність системи корелюється з діелектричним зміщенням  $D$ .

Максвелл передбачив, що матеріал з діелектричним зміщенням взаємодіє з малим електричним полем  $E$  за рівнянням:

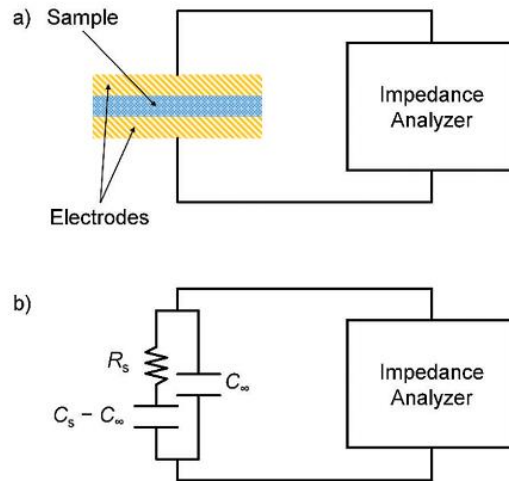
$$D = \epsilon\epsilon_0 E \quad (2)$$

це показує, що ємність, виміряна під впливом електричного поля, визначає схильність системи до поляризації, а також до магнітного поля або світла для аналізу магнітної та оптичної спектроскопії. Більше того, даним методом можна вимірювати поляризацію системи як функцію кількості та сили диполів.

По суті, імпеданс експеримент полягає в тому, що зразок, розташований між двома електродами (зазвичай металевими), поміщається в електричне поле, після чого сигнал, отриманий під час вимірювання, збирається електронною системою, що з'єднує електроди. У цьому випадку вводиться визначення ідеальної конденсаторної системи. В реальній системі мають місце деякі електропровідності, які в даному випадку, так звані дебаєвські диполі, представлені ідеалізованою еквівалентною схемою з резисторів ( $R$ ) і конденсаторів ( $C$ ), див. рис. 2.9. Для такої схеми час релаксації  $\tau$  можна обчислити за формулою

$$\tau = (C_s - C_\omega) \cdot R_s \quad (3)$$

де  $C_\omega$  - ємність контуру як функція індукованої поляризації, а  $C_s$  - ємність статичного контуру в повністю зарядженому стані.



**Рис.2.9.** Ілюстрація аналізатора імпедансу (а) та "ідеального" кола Дебая (b) з двома конденсаторами і провідником[177]

Як уже згадувалося, даний метод також є частотно-залежним аналізом, це означає, що осциляційні коливання електричного кола залежить від прикладеної частоти. Зазвичай кола в цій системі описуються комплексним імпедансом ( $Z^*$ ) або адмітансом ( $Y^*=Z^{*-1}$ ), який враховує електричний опір системи як функцію частоти. Ідеалізована схема Дебая має вигляд:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (4)$$

$$Z'(\omega) = \frac{\omega^2 R_s (C_s - C_\infty)^2}{[\omega^2 R_s C_\infty (C_s - C_\infty)]^2 + \omega^2 C_s^2} \quad (5)$$

$$Z''(\omega) = \frac{\omega^3 R_s^2 (C_s - C_\infty)^2 C_\infty + \omega C_s}{[\omega^2 R_s C_\infty (C_s - C_\infty)]^2 + \omega^2 C_s^2} \quad (6)$$

де  $Z'$  і  $Z''$  - дійсна та уявна частини імпедансу,  $\omega$  - кутова частота.

Після обчислення дійсної та уявної частин імпедансу можна знайти дійсну та уявну діелектричну проникність як функцію частоти:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (7)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 A} \frac{-Z''(\omega)}{Z^{*2}} \quad (8)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 A} \frac{Z'(\omega)}{Z^{*2}} \quad (9)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (10)$$

де  $\varepsilon'$  - дійсна частина діелектричної проникності,  $\varepsilon''$  - уявна частина діелектричної проникності, яка називається діелектричними втратами або тангенсом кута діелектричних втрат, а  $\tan \delta$  - тангенс кута діелектричних втрат.

Діелектрична проникність також пов'язана з електричними модулями ( $M^*$ ) і провідністю змінного струму ( $\sigma^*$ ) системи і може бути знайдена за допомогою рівнянь:

$$M^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)^{-1} \quad (11)$$

$$\sigma^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (12)$$

При цьому діелектрична проникність (дійсна і уявна частина), провідність, тангенс кута діелектричних втрат, модулі, імпеданс та інші електричні параметри можуть бути вилучені з імпеданс-аналізу, які в сукупності надають важливу інформацію про поляризаційні властивості матеріалів і схем на їх основі.

## 2.5. Висновки до розділу 2

Підсумовуючи, всі згадані методи дослідження надають комплексну оцінку матеріалів на наномасштабному рівні.

1. Скануюча електронна мікроскопія з емісією поля та просвічуюча електронна мікроскопія є потужним інструментом для дослідження морфології.
2. П'єзоелектрична силова мікроскопія допомагає вивчати топографію наноматеріалів та їх фероелектричні та п'єзоелектричні властивості.
3. Фур'є-перетворююча інфрачервона та Раманівська спектроскопія використовуються для вивчення хімічної чистоти системи.
4. Рентгенівський аналіз надає докладну інформацію про кристалічну структуру, між іонну відстань і положення вивчених матеріалів.
5. Імпеданс спектроскопія є комплексним методом для оцінки діелектричних властивостей матеріалу.

## РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ОПИС ДІЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТИПУ ПЕРОВСКІТ

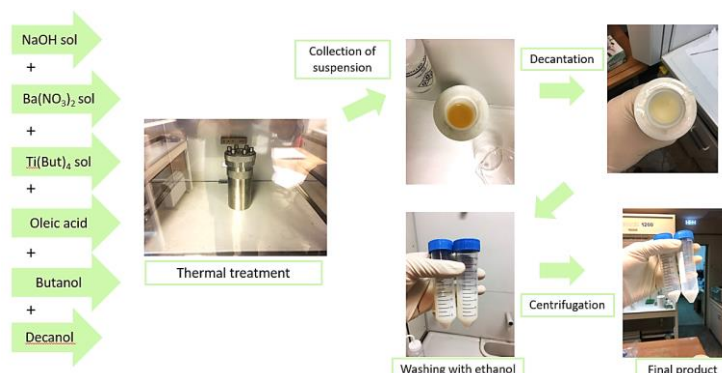
### 3.1. Моделювання морфології нанокристалів $\text{BaTiO}_3$

Цей розділ присвячено виготовленню нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  з заданою морфологією. Як вже згадувалося раніше, одним з напрямків, що стрімко розвиваються в області керування властивостями наноматеріалів, є контроль над морфологією наночастинок. Цей контроль, в свою чергу, сприяє покращенню властивостей кінцевого матеріалу та пристроїв на його основі.

Для матеріалів класу перовскітів сольвотермічний синтез вважається одним з найкращих методів контрольованого отримання наночастинок із заданою морфологією. Методологія, опублікована раніше Карунту та ін. [15], була використана як основа для моделювання морфології нч  $\text{BaTiO}_3$ . За допомогою цього методу спочатку були отримані та описані добре вивчені нанокристали з кубічною морфологією [123, 178]. Згодом, змінюючи параметри синтезу, було отримано ряд інших наночастинок із заданими формами та розмірами, які потім порівнювали з раніше добре вивченими кубічними нанокристалами. Шляхом подальшого регулювання параметрів синтезу та співвідношення вихідних реагентів вперше за допомогою цього методу було отримано кубічні гранеусічені та усічені ромбододекаедричні нанокристали  $\text{BaTiO}_3$ .

Оригінальний метод синтезу наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з кубічною морфологією включає наступні етапи. Два водних розчини, що містили 1 ммоль  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  та 12,5 ммоль  $\text{NaOH}$ , регулярно змішували з розчином 1-бутанолу, що містив 1 ммоль  $\text{Ti}(\text{бутоксид})_4$  і 2,5 мл олеїнової кислоти в бутанолі, в результаті чого утворювався білий кремоподібний розчин, який перемішували протягом 15 хв. В'язкість розчину підтримували додаванням 1-деканола. Отриману білу суміш згодом піддавали термічній обробці протягом 18 годин в автоклаві з тефлоновим вкладишем об'ємом 23 мл. Синтезовані порошки збирали декантацією і промивали етанолом. Після чого, нанокристали  $\text{BaTiO}_3$  диспергували в толуолі з утворенням колоїдного розчину, детальніше про синтез наночастинок див. на рис. 3.1.

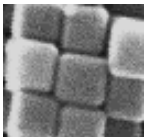
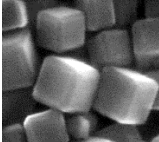
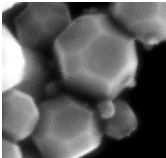
Згодом експериментальним шляхом було знайдено оптимальні параметри синтезу для отримання наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  новою морфологією. Деталі наведено в таблиці 3.1.



**Рис. 3.1.** Схематична ілюстрація синтезу наночастинок  $\text{BaTiO}_3$

**Таблиця 3.1**

Ключові параметри для моделювання морфології наночастинок, розраховані для синтезів в автоклаві об'ємом 200 мл.

Морфологія	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ водн. роз.	$\text{NaOH}$ водн. роз.	$\text{Ti}(\text{б-д})_4$ в бутанолі	Олеїнова к-та в бутанолі	Температура	Час випр.
<b>Кубічна</b> 	10.5 ММОЛЬ	133 ММОЛЬ	10.5 ММОЛЬ	27 мл	180 °C	48 г
<b>Гранеусічені куби</b> 	10.5 ММОЛЬ	133 ММОЛЬ	10.5 ММОЛЬ	27 мл	185 °C	96 г
<b>Усічені ромбодо- декаедри</b> 	10.5 ММОЛЬ	133 ММОЛЬ	10.5 ММОЛЬ	25-26 мл	185 °C	96 г

### **3.2. Опис та дослідження наноматеріалів типу перовскіт**

Геометрію та морфологію нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi SU-70 (FE-SEM), оснащеного ЕДХ-детектором Oxford Instrument. Всі SEM вимірювання проводили за прискорюючої напруги в 20 кВ. Кристалічну структуру та фазову чистоту нанокристалів барію титанату аналізували за допомогою Раманівської спектроскопії з використанням системи Horiba LabRAM HR Evolution та порошкової X-променевої дифракції з використанням системи Panalytical X'Pert з монохроматичним випромінюванням  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  при 40 кВ та 40 мА). Раманівські спектри реєстрували на приладі Horiba за атмосферних умов у діапазоні довжин хвиль від 100 до 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Дифрактограми були записані при кімнатній температурі з використанням методу ступінчастого сканування, що охоплює діапазон  $2\theta$  від 10 до 80 градусів з розміром кроку 0.02 градуса і часом на крок 10 секунд.

Отримані дифрактограми аналізували за допомогою програмного забезпечення High Score Plus. Вимірювання ІЧ проводили при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Perkin Elmer Spectrum Two™. Широкодіапазону діелектричну (імпеданс) спектроскопію використовували для вимірювання діелектричних властивостей наночастинок і підготовлених плівок в залежності від частоти і температури. Вимірювання проводили в спектрометрі CONCEPT 40 (Novocontrol GmbH), оснащеного високопродуктивним частотним аналізатором Alpha-A, що охоплює діапазон частот від 1 Гц до 1 МГц.

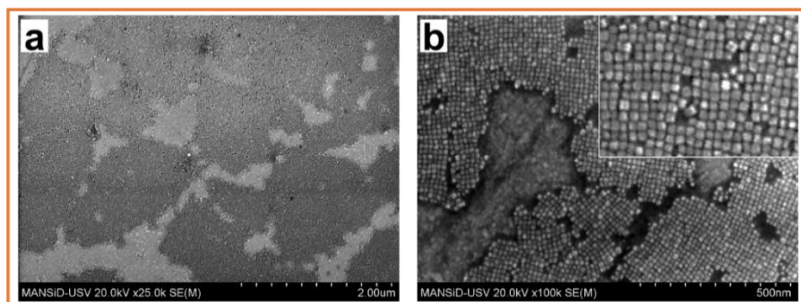
#### **3.2.1. Опис та дослідження нанокубів $\text{BaTiO}_3$**

Спочатку були отримані наночастинки кубічної форми [123, 178], які слугували еталоном для всіх інших синтезованих частинок. Таким чином, після отримання наночастинок сольвотермічним методом із дотриманням параметрів, зазначених у таблиці 3.1, частинки кубічної форми були охарактеризовані з використанням основних методик для комплексної оцінки їх морфології, структури, функціональності поверхні та діелектричних властивостей.



### 3.2.1.1. Морфологія нанокубів перовскіту BaTiO<sub>3</sub>

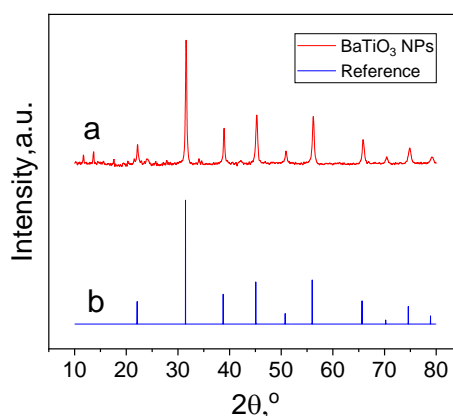
Морфологія наночастинок була досліджена за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Як і очікувалося, отримані наночастинки мали кубічну морфологію із середнім розміром приблизно 15 нм, див. рис. 3.2. Це узгоджується з попередніми дослідженнями наночастинок барій титанату з використанням того ж методу і параметрів, зокрема в роботі Карунту та ін.[1, 2, 15].



**Рис.3.2.** (а) та (b) - Зображення нанокубів BaTiO<sub>3</sub>, отримані за допомогою СЕМ з масштабом 2 мкм та 0.5 мкм з вставкою збільшених кубічних нанокристалів.

### 3.2.1.2. Кристалічна структура нанокубів BaTiO<sub>3</sub>

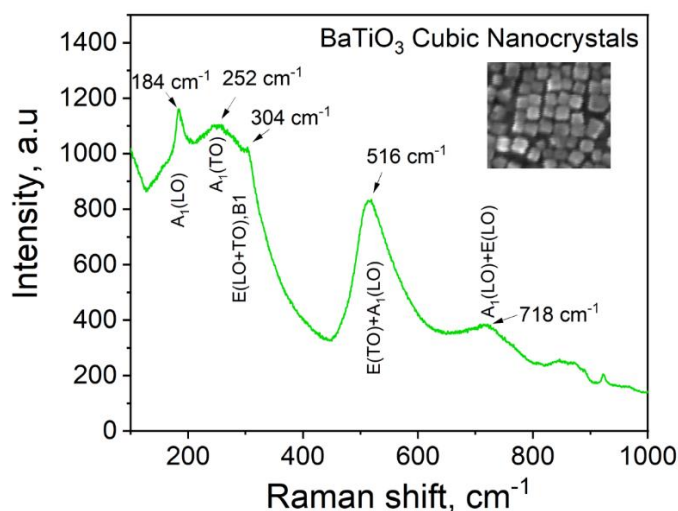
Після аналізу морфології наночастинок було досліджено кристалічну структуру нанокристалів методом порошкової X-променевої дифракції. Отримана дифракційна картина від порошкоподібного зразка нанокристалів, який був підготовлений до аналізу шляхом багаторазового промивання етанолом і подальшого висушування, вказує на те, що нанокристали утворилися в тетрагональній фазі. Це видно з збігу основних піків з еталоном 98-024-5944, див. рис. 3.3 (а та b), що відповідає просторовій групі P4mm.



**Рис.3.3.** Порошкова дифрактограма нанокубів (а) та еталон спектр 98-024-5944 (b)

### 3.2.1.3. Раманівська спектроскопія нанокубів $\text{BaTiO}_3$

Одним з додаткових методів дослідження структурних параметрів матеріалів, в тому числі наночастинок, Раманівська спектроскопія, яка допомагає визначити просторову групу кристалів. Як правило, для  $\text{BaTiO}_3$  кристалічна структура має кубічну форму і належить до кубічної просторової групи  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Вона демонструє симетричне координаційне оточення навколо іонів  $\text{Ti}^{4+}$ , що призводить до неактивних Раманівських режимів, які характеризуються фононами  $3\text{F}_{1\text{u}} + \text{F}_{2\text{u}}$ . Однак симетрія решітки може змінитися на тетрагональну з просторовою групою  $\text{P}4\text{mm}$ , якщо центри титану зазнають зміщення, і в цьому випадку раманівські фонони формуються як  $3[\text{A}_1(\text{TO}) + \text{A}_1(\text{LO})] + \text{B}_1 + 4[\text{E}(\text{TO}) + \text{E}(\text{LO})]$  [15, 178, 179]. Рис. 3.4 ілюструє спектри нанокубів  $\text{BaTiO}_3$ , які показують чіткі смуги поглинання, що відповідають певним раманівсько-активним поперечним і поздовжнім фононним режимам, розташованим навколо піків поглинання при 184, 252, 304, 516 і 718  $\text{cm}^{-1}$ . Ці смуги відповідають  $[\text{A}_1(\text{LO}), \text{E}(\text{LO})]$ ;  $\text{A}_1(\text{TO})$ ;  $[\text{E}(\text{LO}+\text{TO}), \text{B}_1]$ ;  $[\text{E}(\text{TO})+\text{A}_1(\text{LO})]$ ; та  $[\text{A}_1(\text{LO}) + \text{E}(\text{LO})]$ , що вказує на наявність тетрагональної структури в нанокубах.



**Рис.3.4.** Раманівський спектр нанокубів  $\text{BaTiO}_3$  зі вставленим СЕМ зображенням.

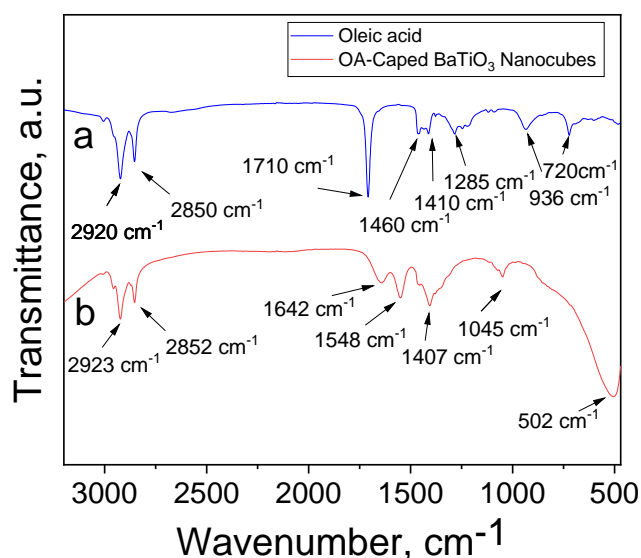
### 3.2.1.4. ІЧ-Фур'є аналіз нанокубів $\text{BaTiO}_3$

Синтезовані наночастинки  $\text{BaTiO}_3$  мають поверхню, покритую олеїною кислотою, що дозволяє їх диспергування в неполярних розчинниках, таких як толуол. Це призводить до утворення стабільного колоїдного розчину і полегшує

рівномірне осадження на плівки, що робить їх придатними для застосування в якості чорнил. Крім того, функціоналізація поверхні нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  запобігає агломерації наночастинок.

Наявність молекул олеїнової кислоти на поверхні частинок  $\text{BaTiO}_3$  було підтверджено за допомогою ІЧ-Фур'є аналізу. Порівнюючи отримані спектри чистої олеїнової кислоти зі спектрами наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , вкритих олеїною кислотою на поверхні, основні смуги поглинання виявляють схожість, але спостерігаються і відмінності. Це спостереження узгоджується з результатами, отриманими [2, 15, 178].

Максимуми поглинання при  $3007\text{ cm}^{-1}$  відповідають зв'язку  $=\text{C}-\text{H}$ , тоді як  $2923$  і  $2852\text{ cm}^{-1}$  є специфічними для коливань розтягування  $\text{C}-\text{H}$  довгих аліфатичних ланцюгів. Гострий пік при  $1710\text{ cm}^{-1}$  пов'язаний з коливаннями розтягування групи  $-\text{C}=\text{O}$  в карбоксильній функціональній групі олеїнової кислоти.



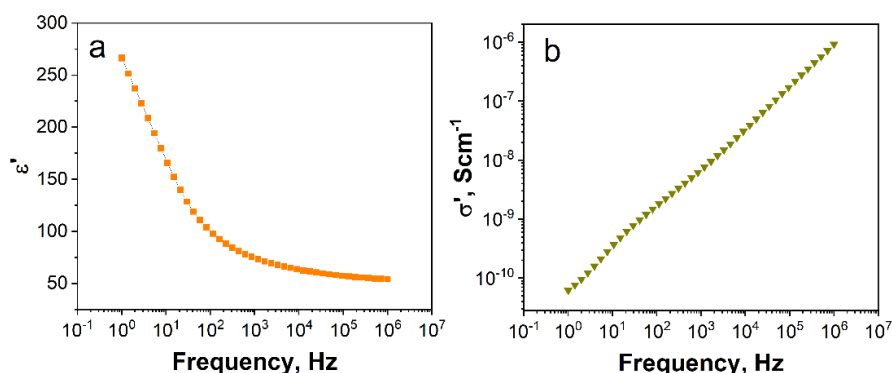
**Рис.3.5.** ІЧ-спектри чистої олеїнової кислоти (а) та нанокубів  $\text{BaTiO}_3$  вкритих олеїною кислотою (b).

У спектрі нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$ , вкритих олеїною кислотою, цей зсув є результатом перетворення карбоксильної групи в карбоксилат-іони ( $\text{COO}^-$ ), причому ці іони координуються з металевими центрами на поверхні наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , як раніше повідомлялося в літературі. [2, 15, 178]. Крім того, коливання

при 1548 і 1407  $\text{cm}^{-1}$  пов'язані з карбоксилатними іонами, а коливання при 1045  $\text{cm}^{-1}$  - зі зв'язками CO. Спостерігаються коливання зв'язку Ti-O при 500  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести до коливань розтягування зв'язку Ti-O з октаедра  $[\text{TiO}_6]^{2-}$  [180, 181]. Детальнішу інформацію наведено на рис.3.5.

### 3.2.1.5. Дослідження діелектричних властивостей нанокубів $\text{BaTiO}_3$

Перед проведенням діелектричних вимірювань наночастинки  $\text{BaTiO}_3$  були підготовлені до аналізу. По-перше, зразки були попередньо багаторазово промиті етиловим спиртом, щоб очистити поверхню кристалів від олеїнової кислоти. Потім наночастинки висушували в сушильній шафі при 100  $^{\circ}\text{C}$ . Після цього наночастинки змішували з полівініловим спиртом, який слугував зв'язуючою речовиною. Отриману суміш пресували в таблетку, яку потім відпалювали в печі при 550  $^{\circ}\text{C}$  на протязі 5 годин і давали охолонути природним шляхом. Срібні електроди наносили на верхню і нижню частини таблетки за допомогою розпилювача. Діелектричні властивості зразків були досліджені в частотному діапазоні від 1 Гц до 1 МГц. На рис. 3.6 показано залежність частоти від дійсної частини діелектричної проникності та дійсної частини електропровідності за змінного струму, записану в діапазоні частот 1 Гц - 1 МГц, при кімнатній температурі.



**Рис. 3.6** Діелектрична проникності (а) та електропровідність за змінного струму(б) кубічних 15 нм частинок.

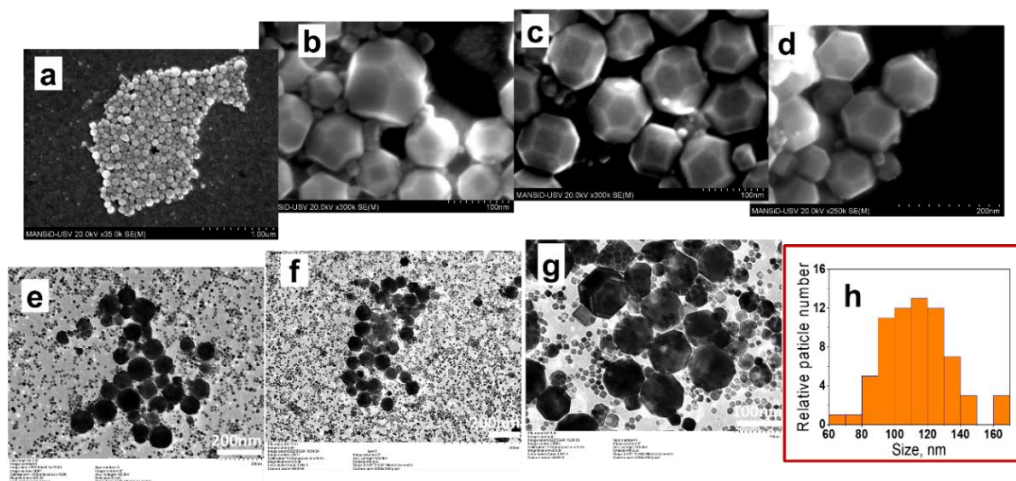
Отримані значення діелектричної проникності для наночастинок знаходяться в діапазоні від 54 до 265, що узгоджується з опублікованими даними [2, 178]. Відповідно, виміряна електропровідність змінного струму знаходиться в межах  $10^{-6} - 6 \times 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$ .

### 3.2.2. Опис та дослідження усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>

Отримані усічені ромбододекаедричні нанокристали ВаТіО<sub>3</sub> досліджували аналогічно до попередніх зразків. Після синтезу нанокристалів в першу чергу досліджували морфологію, відтворюваність синтезу та структуру наночастинок. Після чого було досліджено функціоналізацію поверхні, а також вивчено їхні діелектричні властивості.

#### 3.2.2.1. Морфологія усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>

Для визначення морфології вперше отриманих нанокристалів барію титанату були зібрані серії СЕМ зображень з різною орієнтацією, див. рис. 3.7. З детального аналізу морфології наночастинок за допомогою СЕМ було виявлено, що частинки мають форму усіченого ромбічного додекаедра, а середній розмір становить порядка 110 нм, див. на рисунку 3.7 (a-d) та гістограма розподілу за розмірами (h). Крім того, для опису морфології наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> була використана просвічуюча електронна мікроскопія, див. рис. 3.7 (e-g).

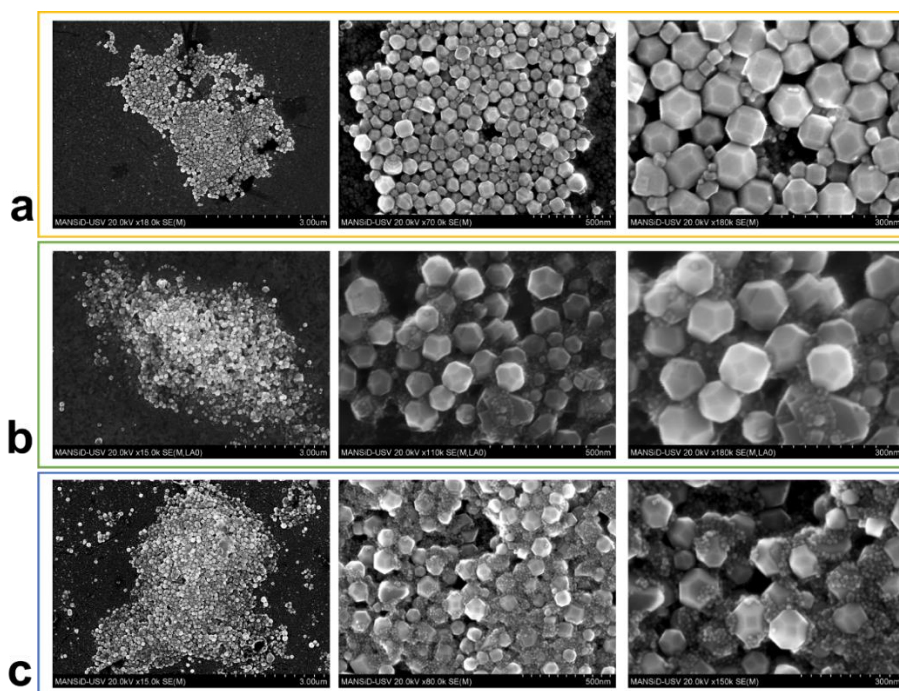


**Рис. 3.7.** Детальні СЕМ зображення усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> - (a-d). ПЕМ-зображення (e-g) та гістограма розмірів (e).

Результати, отримані з ПЕМ зображень, показують, що наночастинки мають складну морфологію, а розміри співмірні із результатами СЕМ.



Після всебічного аналізу наночастинок барію титанату методом СЕМ наступним кроком була перевірка відтворюваності синтезу, що було непростим завданням через складну природу їхньої морфології. Шляхом численних синтезів та підбором параметрів було успішно відтворено методологію отримання наночастинок з морфологією усіченого ромбодекаедра. Наведені приклади відтворюваності синтезу представлені на рис. 3.8, де показано три набори зразків, які чітко демонструють ту ж морфологію для всіх зразків.

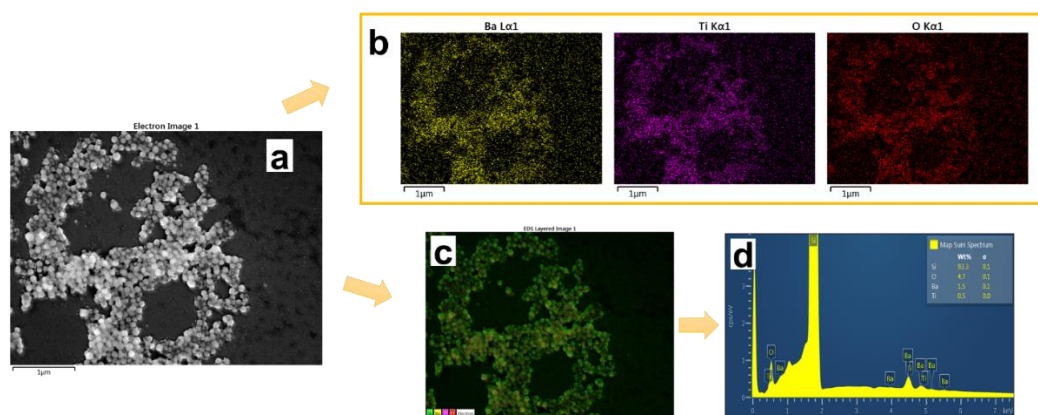


**Рис. 3.8.** СЕМ зображення трьох синтезованих серій УРД1-(а), УРД 2-(b) та УРД 3-(c) усічених ромбодекаедричних нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>, отримані зі шкалою 3 мкм, 0.5 мкм та 0.3 мкм.

Після підтвердження відтворюваності синтезу наночастинок наступним кроком було проведення комплексного елементного аналізу. Нанокристали зображені на СЕМ знімку (рис. 3.9 а), були піддані ретельному дослідженню з використанням ЕДХ аналізу. Це дозволило ідентифікувати основні елементи наночастинок та кількісно оцінити їхній розподіл.

На рис. 3.9 (b) зображено елементний розподіл ключових елементів у сполучі барію титанату, а саме Ва, Ті та О. Цей аналіз надав цінну інформацію про просторове розташування цих елементів у наночастинках. Крім того, отриманий

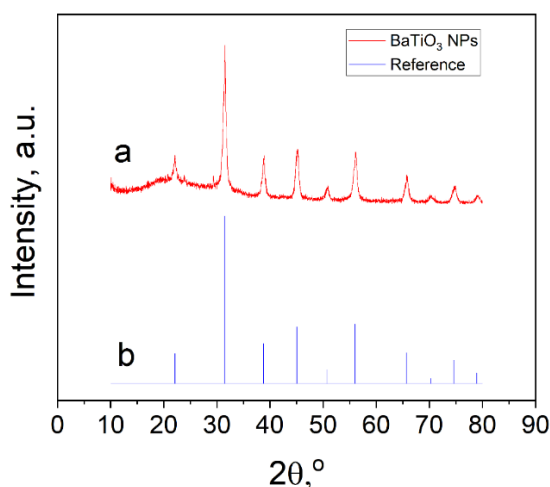
ЕДХ-спектр, зображений на рисунку 3.9 (d), має характерні піки, що відповідають розподілу елементів, тим самим додатково підтверджуючи точне визначення елементного складу.



**Рис. 3.9.** СЕМ усічених ромбододекаедричних нанокристалів BaTiO<sub>3</sub> (a), елементна мапа (b), пошарове ЕДХ елементне зображення (c) та ЕДХ спектри (d).

### 3.2.2.2. Кристалічна структура усічених ромбододекаедричних нанокристалів BaTiO<sub>3</sub>

Після проведення детального аналізу морфології наночастинок і підтвердження відтворюваності синтезу наступним етапом було дослідження їхньої структури за допомогою X-променевого аналізу. Для забезпечення чистоти поверхні наночастинок зразок пройшов ретельну підготовку, яка включала багаторазове промивання етанолом. Після підготовки зразок піддавали ретельному порошковому X-променевому аналізу.

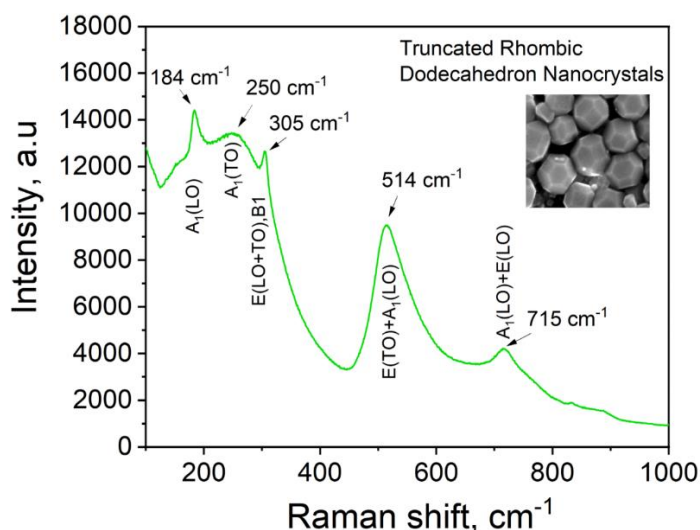


**Рис. 3.10.** Порошкова дифрактограма УРД нанокристалів BaTiO<sub>3</sub> (a) та еталонний спектр 98-024-5944 (b)

Отримана дифракційна картина є переконливим доказом того, що синтезовані наночастинки з УРД морфологією кристалізуються в тетрагональну фазу з просторовою групою симетрії  $R4mm$ , що відповідає кристалічній структурі, яка спостерігалася в попередніх зразках. На рис. 3.10 показано експериментальну дифракційну картину разом з дифрактограмою порівняння 98-024-5944 (рис. 3.10. b)

### 3.2.2.3. Раманівська спектроскопія усічених ромбододекаедричних нанокристалів $BaTiO_3$

Для комплексної оцінки параметрів кристалічної фази наночастинок усіченого ромбічного додекаедра  $BaTiO_3$  було використано метод Раманівської спектроскопії. Отримані спектри поглинання, наведені на рис. 3.11, свідчать про комплексне формування тетрагональної структури, оскільки всі піки, що відповідають зазначеній структурі, а саме  $184$ ,  $250$ ,  $305$ ,  $514$  та  $715\text{ cm}^{-1}$  є чітко вираженими [178] та мають значну інтенсивність поглинання, що відповідає активним фононам, представленим  $3[A_1(TO) + A_1(LO)] + B_1 + 4[E(TO) + E(LO)]$ .



**Рис. 3.11.** Раманівський спектр усічених ромбододекаедричних нанокристалів  $BaTiO_3$  із вставкою СЕМ зображення.

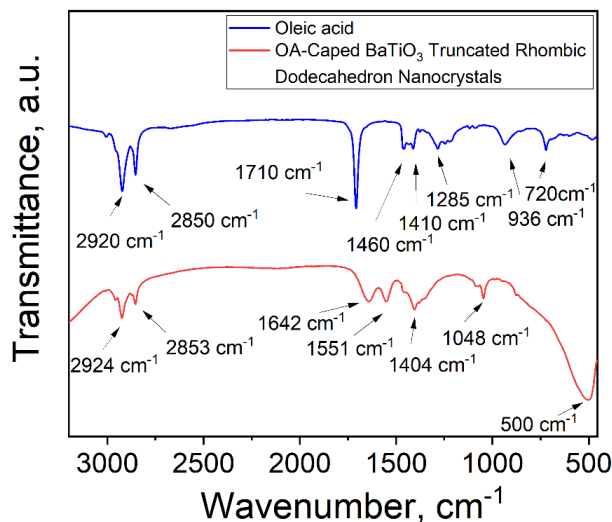
### 3.2.2.4. ІЧ-Фур'є аналіз усічених ромбододекаедричних нанокристалів $BaTiO_3$

Наночастинки УРД барій титанату досліджували на поверхневу функціоналізацію молекулами олеїнової кислоти за допомогою ІЧ-спектроскопії з



Фур'є-перетворенням. Отримані спектри, представлені на рис. 3.12, переконливо свідчать про успішне "зв'язування" молекул олеїнової кислоти з поверхнею нанокристалів УРД ВаТіО<sub>3</sub>. Це видно зі зміщення коливальних піків карбоксильних груп у бік вищих хвильових чисел, що відповідають пікам при 1548 см<sup>-1</sup> і 1407 см<sup>-1</sup>, порівняно зі спектрами чистої олеїнової кислоти, що спостерігалось і в попередньому зразку з кубічною морфологією.

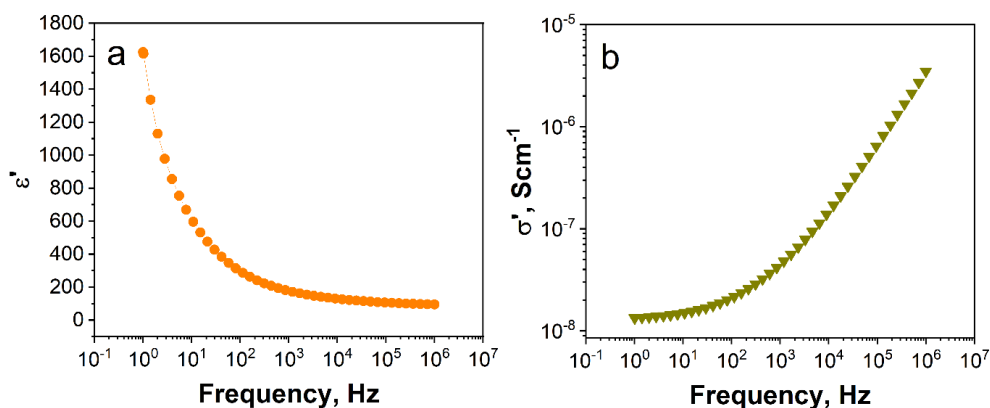
Крім того, були ідентифіковані та інші характерні піки поглинання, такі як піки при 2918 і 2848 см<sup>-1</sup> для зв'язку С-Н, а також пік при 1048 см<sup>-1</sup>, що відповідає коливанням зв'язків С=О, з функціональних груп олеїнової кислоти. Також було виявлено і підтверджено пік поглинання при 502 см<sup>-1</sup>, що відповідає коливанням зв'язку Ті-О в октаедрі [ТіО<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.



**Рис. 3.12.** ІЧ-спектри чистої олеїнової кислоти (а) та нанокристалів УРД ВаТіО<sub>3</sub> вкритих олеїновою кислотою (б).

### 3.2.2.5. Діелектричні властивості усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>

Діелектричні властивості нанокристалів УРД ВаТіО<sub>3</sub> були проаналізовані в умовах навколишнього середовища в діапазоні частот від 1 Гц до 1 МГц. Перед аналізом нанопорошок ВаТіО<sub>3</sub> промивали етанолом, висушували в сушильній та присували в тих же умовах, що і зразок із 15 нм нанокубами. Отриману тверду таблетку поміщали між електродами, після чого досліджували діелектричні властивості.



**Рис.3.13.** Діелектрична проникності (а) та електропровідність за змінного струму(б) усічених ромбододекаедричних нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>.

Дійсна частина діелектричної проникності нанокристалів УРД ВаТіО<sub>3</sub> досягає значень від 95 до 1625 в залежності від частоти, що помітно вище від значення діелектричної константи кубічних наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> розміром 15 нм. Цікаво, що для більших нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> провідність значно вища на низьких частотах, починаючи з  $10^{-8}$  См<sup>-1</sup> при 1 Гц, тоді як для малих кубічних наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> вона починається з  $6 \times 10^{-11}$  См<sup>-1</sup>, після чого обидва зразки досягають майже однакової провідності в  $10^{-6}$  См<sup>-1</sup> зі зростанням частоти.

### 3.2.3. Опис та дослідження кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>

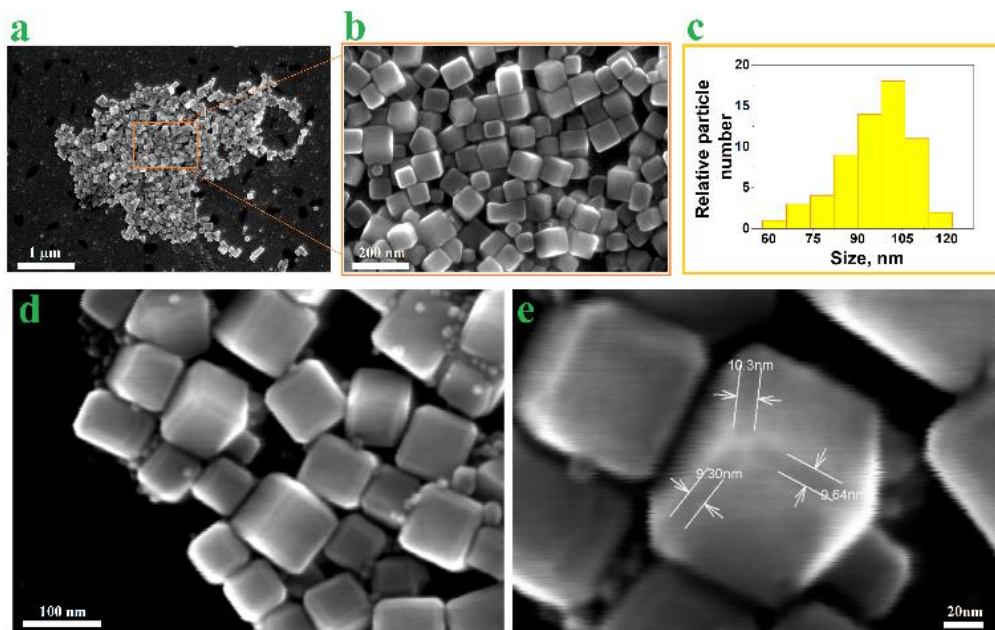
Після отримання та дослідження нанокристалів титанату барію з кубічною та усіченою ромбододекаедричною морфологією, подальшу увагу було зосереджено на синтезі та дослідженні наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> з кубічною гранеусіченою формою[182]. Наночастинки були синтезовані відповідно до протоколу, наведеному в таблиці 3.1.

Після синтезу, наночастинки пройшли детальний аналіз морфології, кристалічної структури, діелектричних властивостей, тощо.

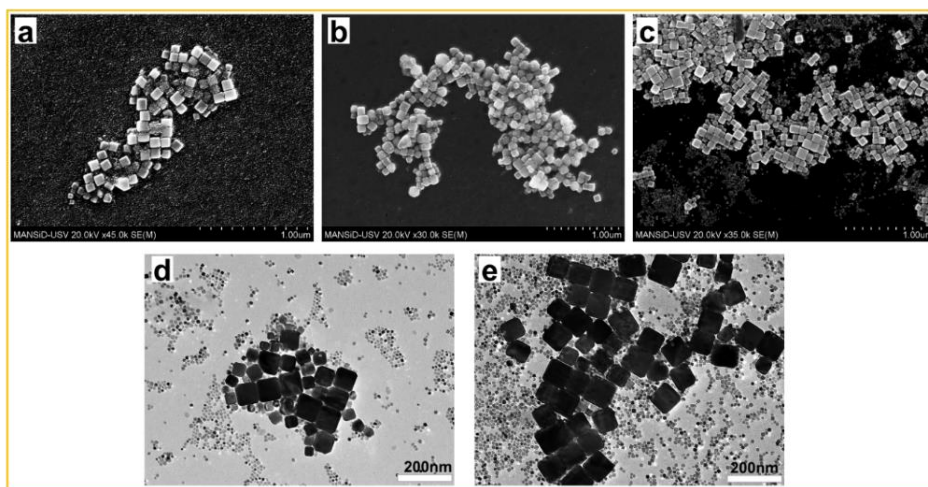
#### 3.2.3.1. Морфологія кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>

СЕМ наліз наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> показав, що частинки мають чітко виражену кубічну форму з усіченими гранями, як показано на рисунку 3.14 (а-б). Розподіл наночастинок за розміром коливався від 60 до 120 нм, причому більшість з них мають розмір порядку 100 нм, див. на рис. 3.14 (с).

Зокрема було проведено дослідження для визначення товщини усічення грані, яка виявилася в межах від 8 до 12 нм для аналізованих частинок  $\text{BaTiO}_3$ , як показано на рис. 3.14 (d). Для ілюстрації на рис. 3.14 (e) показано репрезентативний приклад проаналізованих нанокубів, де наночастинка  $\text{BaTiO}_3$  розміром 80 нм має товщину усіченості близько 10 нм у напрямках x, y та z.



**Рис. 3.14.** (a) та (b) СЕМ зображення гранеусічених кубів  $\text{BaTiO}_3$ , отримані зі шкалою 1 мкм та 0.2 мкм відповідно; (c) гістограма розмірів наночастинок; (d) СЕМ зображення усічених нанокубів  $\text{BaTiO}_3$ , отримані при збільшенні і шкалі в 100 нм; (e) приклад вимірної товщини усіченості граней наночастинки  $\text{BaTiO}_3$ .

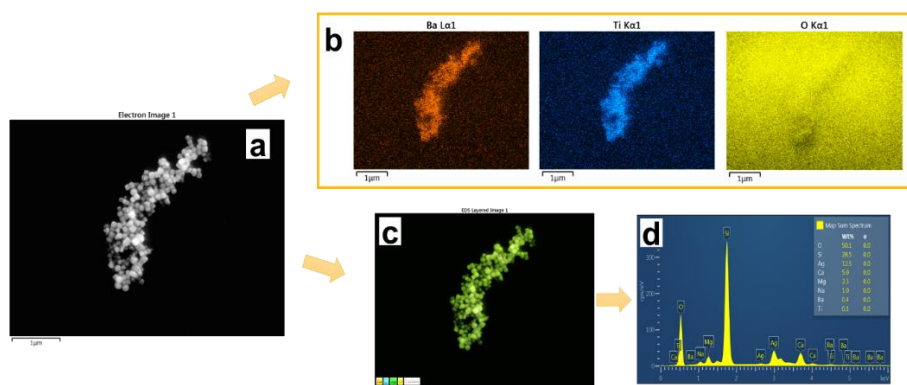


**Рис.3.15.** СЕМ зображення (а-с) серій ГК1, ГК2 та ГК3 наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , шкала 1 мкм. ПЕМ-зображення зразків ГК1 та ГК2, шкала 200 нм.

Наступним етапом була перевірка відтворюваності синтезу. На рис. 3.15 представлено зображення трьох серій синтезу (ГК1, ГК2 та ГК3), що демонструють повну відтворюваність процесу формування гранеучічених нанокубів  $\text{BaTiO}_3$ .

Додаткове дослідження проведено для серій зразків ГК1 та ГК2 просвічуючої електронної мікроскопії. Отримані результати підтвердили, що наночастинки мають монокристалічну морфологію і розміри, що узгоджується з результатами СЕМ аналізу.

Після ретельного вивчення морфології нанокристалів та підтвердження відтворюваності синтезу було проведено комплексний елементний аналіз нанокубів  $\text{BaTiO}_3$  з усіченими гранями. На рис. 3.16 показано СЕМ зображення нанокристалів барій титанату (а), а також відповідні елементні мапи для Ва, Ті та О із зразка наночастинок (b). Розподіл цих елементів у нанокристалах показано на ЕДХ-зображенні 3.16 (c), а ЕДХ-спектр (d), що показує процентний склад елементів як у зразку, так і в підкладці, дає цінну інформацію про їхню присутність. Слід зазначити, що підкладка складалася з покритого сріблом скляного матеріалу, тому були виявлені Na, Ca, Si, Ag і Mg.

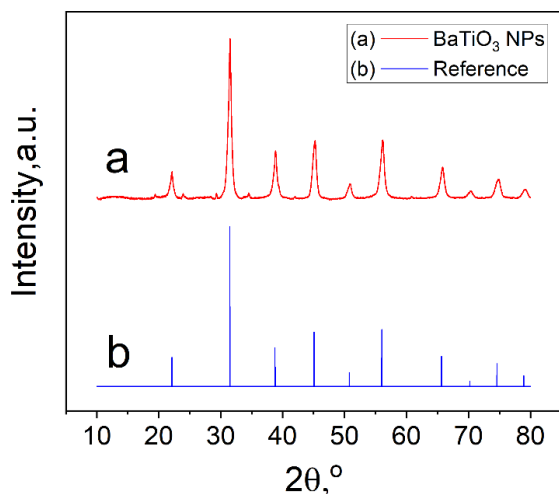


**Рис. 3.16.** СЕМ зображення гранеусічених кубів  $\text{BaTiO}_3$  (а), елементні мапи (b), зображення ЕДХ (c) та ЕДХ спектр (d).

### 3.2.3.2. Кристалічна структура кубічних гранеусічених нанокристалів $\text{BaTiO}_3$

Кристалічна структура нанокубів  $\text{BaTiO}_3$  з усіченими краями була також досліджена методом X - променевої порошкової дифракції. Отримана дифрактограма показує, що наночастинки кристалізовані в тетрагональну фазу,

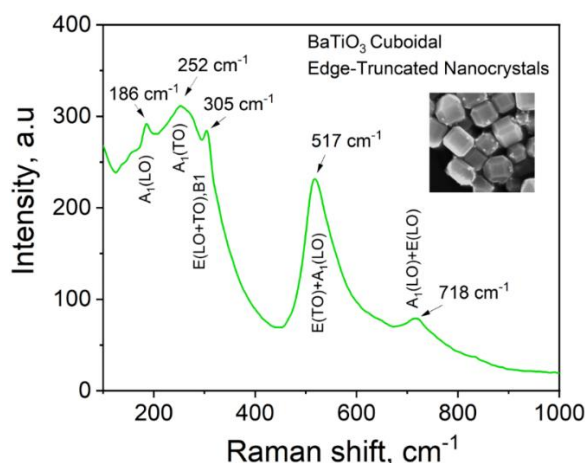
оскільки отримані спектри добре узгоджуються з дифрактограмою порівняння 98-024-5944, див. рис. 3.17 (a і b), що відповідає просторовій групі  $R4mm$ .



**Рис. 3.17.** Порошкова дифрактограма гранеусічених нанокубів  $BaTiO_3$  (a) та дифрактограма порівняння 98-024-5944 (b)

### 3.2.3.3. Раманівська спектроскопія кубічних гранеусічених нанокристалів $BaTiO_3$

Як і для попередніх зразків, з метою комплексної оцінки структури зразків Раманівська спектроскопія була використана. Отриманий спектр вказує на формування структури з тетрагональною фазою, оскільки піки поглинання при  $186, 252, 305, 517$  і  $718 \text{ cm}^{-1}$  збігаються з активними фононами, представленими  $3[A_1(TO) + A_1(LO)] + B_1 + 4[E(TO) + E(LO)]$  [15, 179], див. рис. 3.18.



**Рис. 3.18.** Раманівський спектр гранеусічених нанокубів  $BaTiO_3$ .

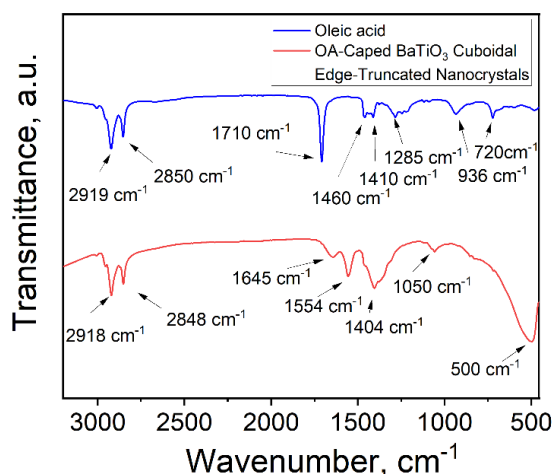
Отримані результати зі спектрів поглинання добре корелюють з результатами аналізу рентгенівської дифракції. Також варто зазначити, що для наночастинок із

обрізними гранями пік поглинання при  $305\text{ cm}^{-1}$ , який відповідає  $[E(TO)+A1(LO)]$ , вищий порівняно з показниками для наночастинок з кубічною морфологією та розміром  $15\text{ nm}$ . Це пов'язано з тим, що розмір наночастинок з обрізними гранями значно більший, ніж у наночастинок з кубічною формою, що, в свою чергу, забезпечує більший сигнал від тетрагональної фази в цьому положенні.

### 3.2.3.4. ІЧ-Фур'є аналіз кубічних гранеусічених нанокристалів $\text{BaTiO}_3$ .

Синтезовані гранеусічені нанокуби  $\text{BaTiO}_3$ , як і інші зразки підготовлені з покриттям поверхні кристалів олеїною кислотою, що дозволяє їх диспергувати в неполярних розчинниках.

Наявність молекул олеїнової кислоти на поверхні частинок  $\text{BaTiO}_3$  була підтверджена за допомогою аналізу ІЧ аналізу із Фур'є-перетворенням див. рис. 3.19.



**Рис. 3.19.** ІЧ-спектри чистої олеїнової кислоти (а) та гранеусічених нанокубів  $\text{BaTiO}_3$  вкритих олеїною кислотою (б).

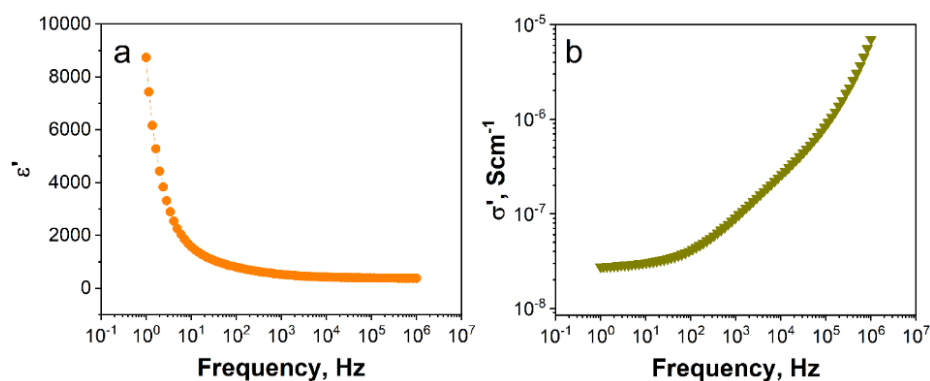
Для гранеусічених кубічних нанокристалів, поглинання на спектрах демонструють незначні відмінності від попередніх зразків, але тим не менш відає характерним функціональним групам олеїнової кислоти. Наприклад, піки поглинання при  $3006$  і  $3009\text{ cm}^{-1}$  відповідають зв'язку  $=\text{C}-\text{H}$ , тоді як  $2918$  і  $2848\text{ cm}^{-1}$  є характерними для вібрацій коливання  $\text{C}-\text{H}$  аліфатичних ланцюгів. Гострий пік приблизно  $1710\text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанню групи  $-\text{C}=\text{O}$  в карбоксильній функціональній групі олеїнової кислоти.



У спектрі нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> з олеїною кислотою спостерігається значний зсув у бік більших хвильових чисел, який є результатом перетворення карбоксильної групи в карбоксилатні іони (СОО<sup>-</sup>), які концентруються на поверхні наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> навколо металевих центрів, як раніше повідомлялося в літературі [178]. Вібраційні коливання навколо піків 1554 і 1404 см<sup>-1</sup> пов'язані з карбоксилатними іонами, тоді як поглинання при 1050 см<sup>-1</sup> відповідає зв'язкам СО. Зокрема максимум поглинання при 500 см<sup>-1</sup> може бути віднесений до вібраційних коливань зв'язку Ті-О в [ТіО<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> октаедри.

### 3.2.2.5. Діелектричні властивості кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>

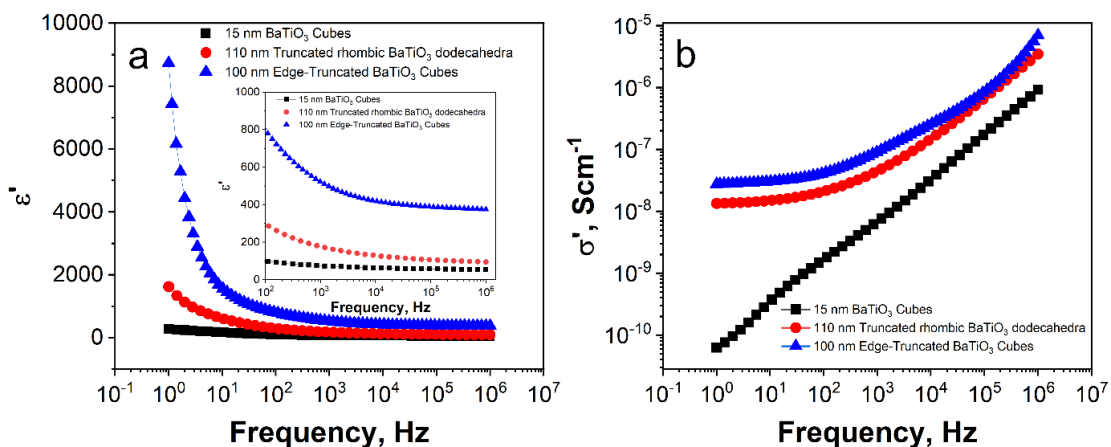
Дослідження діелектричних властивостей нанокристалів барій титанату при кімнатній температурі показало широкий діапазон діелектричних констант, які коливаються від 375 до 8734, супроводжуваний змінною електричною провідністю приблизно від  $2.7 \cdot 10^{-8}$  до  $7 \cdot 10^{-6}$  См<sup>-1</sup>, див. рис. 3.20. Отримані результати підкреслюють підвищену діелектричну константу, яку проявляє даний зразок нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> порівняно з іншими зразками.



**Рис. 3. 20.** Діелектрична проникності (а) та електропровідність за змінного струму(б) кубічних гранеусічених нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub>

Рис. 3.21 ілюструє графічне представлення діелектричних констант та провідності для всіх зразків, виміряних при кімнатній температурі, чітко демонструючи відмінні діелектричні властивості, де зразок із кубічними гранеусіченими нанокристаоами проявляє найкращі діелектричні влістивості. З урахуванням важливості цих результатів, було проведено додаткові дослідження

для вивчення температурної залежності діелектричних наночастинок з кубічною гранеусіченою морфологією.



**Рис. 3.21.** Діелектрична стала (а) та електропровідність за змінного струму(б) нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> з кубічною (чорна), усіченою ромбододекаедричною (червона) та гранеусіченою кубічною морфологією (синя).

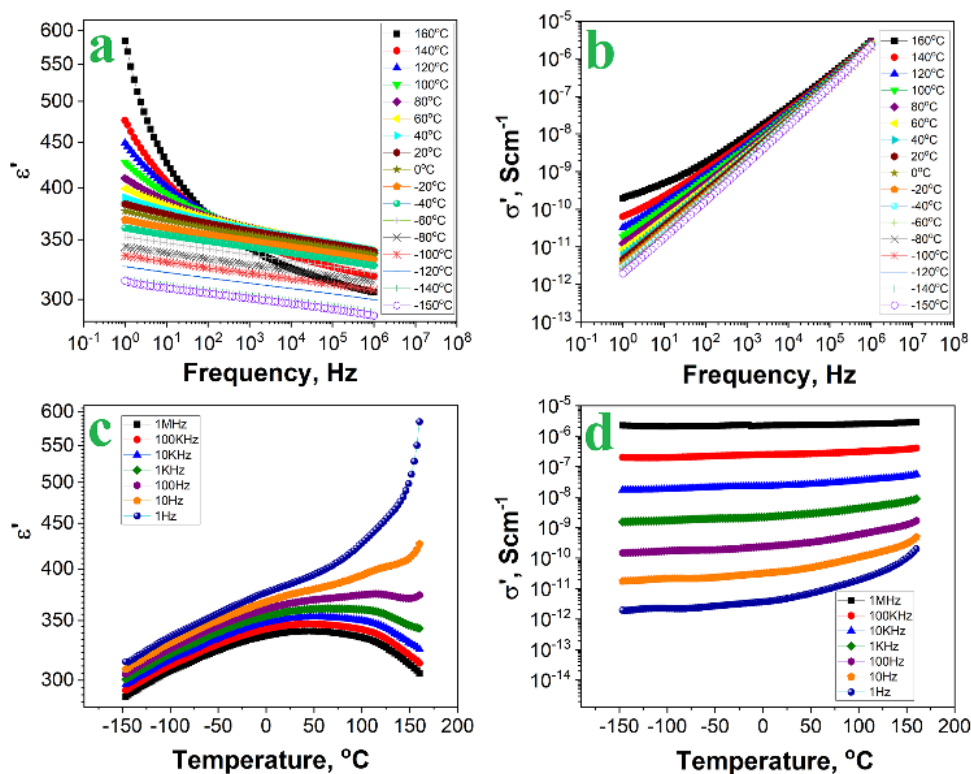
Температурні вимірювання проведені в діапазоні від +160 °С до -150 °С. Отримані результати свідчать про функціональність приладу в широкому діапазоні частот та температур. До прикладу комерційні конденсатори на основі електроліту, можуть втрачати свої діелектричні властивості і стати навіть небезпечними при нагріванні від кімнатної температури, в той час як кондинсатори на основі ВаТіО<sub>3</sub> залишаються стійкими і безпечними.

Діелектричні властивості також були досліджені в залежності від частоти, від 1 Гц до 1 МГц, охоплюючи діапазон частот, який зазвичай використовується в електронних пристроях, таких як конденсатори, транзистори з полем і сенсори.

Перевірені діелектричні властивості підготовлених наночастинок, показали діелектричну проникливість в діапазоні від 585 до 290, залежно від частоти і температури, як показано на рис. 3.22 (а).

Крім того, провідність зразка вимірювалася за тих самих умов. Значення, варіюють від  $2 \cdot 10^{-12}$  до  $2 \cdot 10^{-10}$  См<sup>-1</sup> при низькій частоті до приблизно  $3 \cdot 10^{-6}$  См<sup>-1</sup> при високій частоті. Провідність проявляла сильну залежність від температури зокрема при низьких частотах.





**Рис. 3.22.** Графіки діелектричної проникливості (a) та провідності (b) зразка BaTiO<sub>3</sub> при фіксованій температурі в діапазоні частот від 1 Гц до 1 МГц. (c) і (d) – ілюструє діелектричну проникливість і провідність зразка BaTiO<sub>3</sub> при фіксованій частоті і змінній температурі.

Діелектрична проникливість BaTiO<sub>3</sub> також вивчалася в залежності від температури при збереженні певної частоти, як показано на рис. 3.22 (c). Зазвичай для BaTiO<sub>3</sub> діелектрична константа постійно зростає з температурою, досягаючи піка при Кюрі-температурі ( $T_K$ ), яка відповідає переходу від тетрагональної до кубічної фази (ферроелектричної до параелектричної).

Для об'ємного BaTiO<sub>3</sub> перехід Кюрі відбувається при 120 °C [183]. Однак температура Кюрі може бути змінена структурними дефектами або ефектами розміру. Мао та інші провели цікаве дослідження впливу розміру зразка на перехід Кюрі [184]. Вони виявили, що зі збільшенням розміру частки від 25 нм до 200 нм температура Кюрі BaTiO<sub>3</sub> також збільшується. Вимірювання за високотемпературної рентгенівської порошкової дифракції показали температури Кюрі 40 °C, 60 °C, 105 °C та 110 °C для часток розміром 25 нм, 50 нм, 80 нм та 200 нм відповідно. Варто зазначити, що ці значення були отримані для часток без

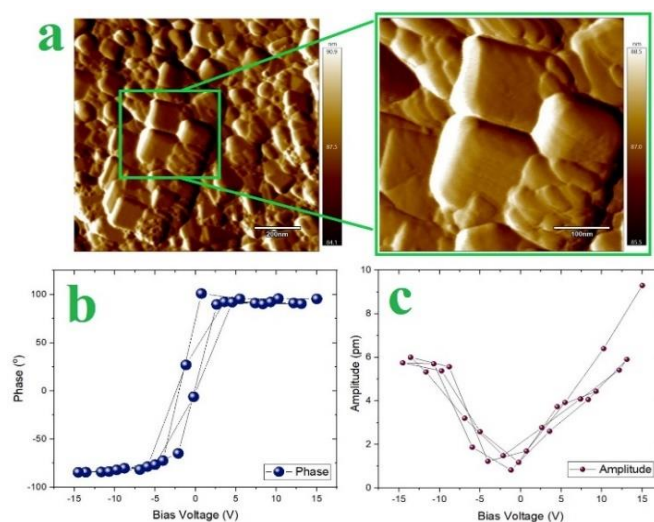
визначеної форми. Цікаво, що кубічні нанокристали  $\text{BaTiO}_3$  з середнім розміром приблизно 18 нм мали температуру Кюрі приблизно при  $70^\circ\text{C}$  [178], що ілюструє, що перехід Кюрі зокрема зумовлений і морфологію наночастинок.

Під час вимірювання діелектричних даного зразка спостерігалось, що діелектрична проникливість починає зменшуватися приблизно при  $50^\circ\text{C}$  за високих частот, що свідчить Кюрі перехід. Кут нахилу переходу Кюрі зменшується рівномірно, а не різко, як у масивних матеріалів. Цю поведінку можна пояснити розподілом за розмірами часток або ефектами розміру, оскільки окремі частка переходить незалежно, що призводить до незначних зміщень. Однак було помічено вторинний пік при  $120^\circ\text{C}$ , особливо помітний при низьких частотах, див. рис. 3.22 (с). Цей вторинний пік можна віднести до частинок з розмірами більшими за 100 нм, які мають властивості, більш схожі на об'ємні матеріали ніж на нанорозмірні частинки.

Вимірювання провідності для зразка  $\text{BaTiO}_3$  проводили при тих же параметрах, деталі на рисунку 3.22 (d). Провідність зразка  $\text{BaTiO}_3$  поступово зростає зі збільшенням прикладеної частоти, а при вимірюванні за постійної частоти провідність зростає зі збільшенням температури, особливо помітно при 1, 10 і 100 Гц. На вищих частотах провідність залишається відносно сталою. Значення провідності варіюються від  $2 \cdot 10^{-12} \text{ СМ}^{-1}$  до  $2 \cdot 10^{-6} \text{ СМ}^{-1}$  в залежності від частоти та температури.

#### **3.2.2.6. П'єзоелектрична силова мікроскопія кубічних гранеусічених нанокристалів $\text{BaTiO}_3$**

Окреме дослідження кубічних гранеусічених нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  було проведено за допомогою атомно силової (АСМ) та п'єзоелектричної силової мікроскопії. Перед аналізом нанокристали були нанесені на провідну силіконову підклад типу N і нагріті до  $400^\circ\text{C}$  для вилучення олеїнової кислоти з поверхні термічним шляхом. Після підготовки зразків були отримані зображення ПСМ, зображені на рис. 3.23 (а), які показують, що розміри нанокристалів співмірні з розмірами отриманими з СЕМ зображень.



**Рис. 3.23.** АСМ зображення з шкалою 200 нм та збільшеним зображенням із шкалою 100 нм (а). ПСМ Фаза (b) та амплітуда (c) в залежності від напруги зсуву.

Аналіз графіків амплітуди/фази від напруги зсуву проводився при кімнатній температурі, від -15 до 15 В, як показано на рис. 3.23. (b) та (c). Результати показали стабільні характеристики фероелектричного перемикування, з різким переходом між двома протилежними орієнтаціями. Це  $180^\circ$  зміщення фази п'єзоелектричної відповіді під впливом зовнішнього електричного поля свідчить про наявність постійної нанорозмірної поляризації [178]. Крім того, характерна крива метелик амплітуда-напруга, отримана та зображена на рис. 3.23с.

### 3.2.2.7. Діелектричні властивості зразків $\text{AgNbO}_3$ типу перовскіт

Окреме дослідження було проведено на керамічних перовскітних зразках на основі необату срібла  $\text{AgNbO}_3$  отриманих методом реакційного спікання (РС) та твердо-фазним методом синтезу (ТФМС) [185]. Температурні залежності дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) частин діелектричної проникності на частоті 10 кГц для зразків ТФМС та РС показано на рис. А1 в додатках. Виявлено, що з підвищенням температури до  $400^\circ\text{C}$  з'явилося кілька діелектричних аномалій. Значення температури Кюрі ( $T_K$ ), отримані при нагріванні на частоті 10 кГц для ТФМС та РВ, становлять  $\sim 325$  і  $\sim 352^\circ\text{C}$ , відповідно [185]. Зразки отримані методом РС, має вищу температуру Кюрі, ніж зразки, отримані методом ТФМС. Це може бути пов'язано з розміром зерен, тобто зі зменшенням розміру зерен,  $T_K$  зміщується в бік менших значень. Зокрема отримані значення діелектричної проникності

знаходяться в інтервалі 200 – 900 для зразка ТФМС та 200 – 950 для зразка РС при 10 кГц (від 25 до 380 °С, рис. А1 в додатках.

### 3.3. Висновки до розділу 3

У цьому розділі ми продемонстрували успішний синтез наночастинок барій титанату з точним контролем їхньої морфології та дослідили, як їх морфологія впливає на діелектричні властивості матеріалу.

1. Використовуючи сольвотермічний метод, ми отримали наночастинки з кубічною, усіченою ромбододекаедричною та гранеусіченою кубічною морфологією, систематично змінюючи параметри синтезу. Слід зазначити, що нанокристали з усіченою ромбододекаедричною та кубічною гранеусіченою морфологією для  $\text{BaTiO}_3$  були отримані вперше.

2. Експериментально визначені діелектричні сталі нанокристалів барій титанату за кімнатної температури становлять: для кубічних наночастинок розміром 15 нм порядку 54-265, для усічених ромбододекаедричних наночастинок розміром 110 нм порядку 95-1625, а для кубічних гранеусічених нанокристалів розміром 100 нм - від 375 до 8734 в залежності від частоти. Діапазон вимірювань від 1 Гц до 1 МГц. Зокрема, для зразка з найвищою діелектричною проникністю було проведено додаткове дослідження залежності діелектричної проникності від температури в діапазоні від -150°C до 160°C. Таким чином, було визначено температурну залежність переходу Кюрі в залежності від морфології НЧ.

3. ІЧ-аналіз, проведений для всіх зразків, підтвердив успішну функціоналізацію поверхні олеїною кислотою, що в подальшому дозволить отримати стабільні чорнила для осадження тонких плівок та виготовлення пристроїв. Порошковий Х-променевиий аналіз та Раманівська спектроскопія дозволили визначити, що всі зразки знаходяться в тетрагональній фазі. Крім того, вимірювання ПСМ продемонстрували наявність постійної нанорозмірної поляризації при застосуванні зовнішнього поля в діапазоні від -15 до 15 В.

4. Імпеданс аналіз зрізків  $\text{AgNbO}_3$  в діапазоні температур 25-380 °С та 10 кГц показав, що діелектрична стала знаходиться в діапазоні 200 - 950 для всіх зразків.

## РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК $MgCr_2O_4$ ТА $ZnCr_2O_4$

### 4.1. Моделювання морфології нанокристалів $MgCr_2O_4$ та $ZnCr_2O_4$

Контроль над розмірами та морфологією наночастинок дозволяє покращувати властивості матеріалу, тим самим підкрислюючи важливість розробки і отримання нанокристалів із визначеною морфологією. Цей напрямок є зокрема актуальним на прикладі нанокристалів  $MgCr_2O_4$  та  $ZnCr_2O_4$ , оскільки їх застосування як діелектричних матеріалів для сенсорів, конденсаторів, суперконденсаторів та інших пристроїв продовжує набувати важливості.

Є багато методів отримання нанокристалів типу шпінель, серед яких золь-гель метод самозагоряння відзначається доступністю та можливістю варіювати морфологію за допомогою хелатно-зв'язуючого паливного алента [126, 138, 139]. Паливний агент відіграє декілька функцій, зокрема кординує іони на потрібній відстані для формування кінцевої сполуки, а також є джерелом тепла, яке сприяє формуванню морфології та градки матеріалу. Таким чином було використано три паливних агенти для контролю морфології (на прикладі  $MgCr_2O_4$ ), які мають різні термічні властивості. Обрані сполуки – гексаметилентетрамін (ГМТА), фруктоза (Ф) та тартратна кислота (ТК), термічні властивості яких показані в таблиці 4.1.

Для пояснення зміни розміру синтезованих нанокристалів  $MgCr_2O_4$  слід враховувати ентальпію згоряння твердих хелатних /паливних агентів. За стандартних умов значення ентальпії згоряння  $\Delta H^\circ$  даних сполук в твердому стані становить становлять приблизно  $-1159 \pm 0,3$  кДж / моль для тартратної кислоти [186],  $-2810,4 \pm 0,3$  кДж / моль для фруктози [187] та  $-4200,11 \pm 0,6$  кДж / моль для гексаметилентетраміну [188]. Цікаво, що дані електронної мікроскопії показали, що середній розмір нанокристалів збільшується зі зростанням значення ентальпії згоряння паливного агента, описаного в розділі нижче. На підставі цих експериментальних спостережень ми припустили, що хелатні / паливні агенти з температурою горіння менше  $500$  °С, коротким часом горіння геля та значенням ентальпії згоряння приблизно  $-1000$  кДж / моль сприяють утворенню кубоподібних

нанокристалів з середнім розміром 10–16 нм. Паливні агенти з температурою горіння понад 1000 °С, тривалим часом горіння геля та значеннями ентальпії згоряння приблизно -4000 кДж / моль сприяє формуванню нанокристалів з більшим розміром - понад 20 нм, в той час як паливні агенти з проміжними значеннями часу горіння, та ентальпією згоряння формують нанокристали з середнім розміром від 15 до 20 нм.[189]

Загальні умови синтезу наночастинок  $MgCr_2O_4$  та  $ZnCr_2O_4$  включають у себе описану нижче методику

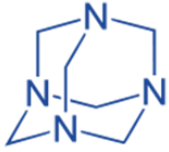
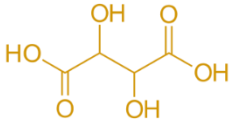
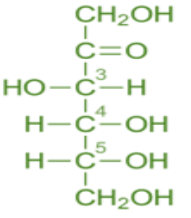
#### Синтез наночастинок $MgCr_2O_4$

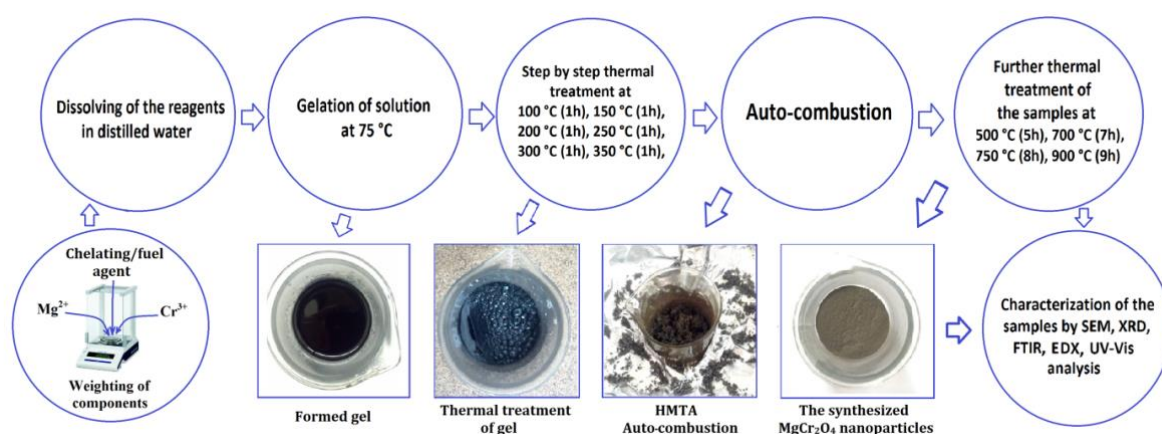
Для синтезу наночастинок  $MgCr_2O_4$  використовувалися реактиви  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  і  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , в той час як гексаметилентетрамін (НМТА), фруктоза (FS) та тартратна кислота (ТА) використовувалися як хелатно-паливні агенти відповідно. Мольне співвідношення металевих катіонів було  $Mg^{2+} : Cr^{3+} 1:2$ , в той час як мольне співвідношення хроміту: паливний агент було 1:3, відповідно.

Кожний синтез проводили, змішуючи реагенти відповідно до стехіометричного співвідношення, а потім розчиняли їх в дистильованій воді. Отриману темно-фіолетову реакційну суміш перемішували при 75 °С до утворення гелю та залишали на 24 години. Змішану гель-суміш після цього піддали термічній обробці на піщаній бані. Етап нагріву включав в себе нагрів реакційної суміші до 100 °С, а потім нагрів до 350 °С із кроком 50 °С на годину. Для отримання сполуки однофазного типу шпінелі всі підготовлені зразки додатково піддавалися термічній обробці при 500 °С, 700 °С, 750 °С та 900 °С протягом 5, 7, 8 і 9 годин відповідно. Оптимізація умов реакції проводилася за аналізом зразків після кожного синтезу. Схематична діаграма синтезу наночастинок  $MgCr_2O_4$  наведена на рис. 4.1.

Таблиця. 4.1.

Термічні параметри хелатно-зв'язуючих агентів.

Паливний агент	Температура самозапалення гелю	Температура полум'я, °C	Час горіння, с
 ГМТА	~200 °C	~1100 °C	5-10 с
 Тартратна кислота	~320 °C	~505 °C	5 - 10 с
 Фруктоза	~250 °C	~425 °C	180 – 200 с

Рис. 4.1. Схематична діаграма синтезу наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ Аналогічно були синтезовані наночастинок  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Аналітично чисті реактиви: дигідрат цинк ацетату ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , 98%), нонагідрат нітрату хрому ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%) та тартратна кислота, закуплені в компанії Sigma-Aldrich і використовувалися в такому вигляді для синтезу наночастинок  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Тартарна кислота використовувалася як хелатно-паливний агент.

Як і в звичайному синтезі, реагенти були змішані у відповідному мольному співвідношенні та розчинені в дистильованій воді. Мольне співвідношення для металевих катіонів  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cr}^{3+}$  було 1:2, а для хроміту : тартарної кислоти було 1:3. Отриманий розчин мав темно-фіолетовий колір та перемішувався при  $75^\circ\text{C}$  до випаровування надмірної кількості води. Після цього отриману гель-суміш залишали при кімнатній температурі до повного утворення гелю, що зазвичай займало до 24 годин. Потім гель-суміш обробляли термічно в піщаній бані, під час чого температура підвищувалася від  $100^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$  з кроком  $50^\circ\text{C}$  на годину. Під час термічної обробки відбувався процес самозагоряння. Для забезпечення повного утворення структури шпінелі та контролю подальших змін зразки піддали термічній обробці при  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  і  $900^\circ\text{C}$  протягом 5, 7, 9 і 11 годин відповідно.

#### **4.2. Опис та дослідження наноматеріалів $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ та $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$**

Для контролю за формуванням структури шпінелі та відсутністю органічних фаз використовувалися методи ФП-ІЧ та Раман спектроскопії. Інфрачервоні спектри отримували за допомогою спектрофотометра PerkinElmer Spectrum Two™, в той час як Раман-спектри отримали за допомогою спектрометра Horiba LabRAM HR в діапазоні ві  $150\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ . [190]

Дифрактограми X-променевої порошкової дифракції записувалися за допомогою дифрактометра Bruker D8 Advance з мідним анодом ( $\lambda = 0,15406\text{ nm}$ ).

Морфологію досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) та елементний аналіз проводили на скануючому електронному мікроскопі Hitachi SU-70 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) з обладнанням Oxford Instrument ЕДХ-детектором.



Ультрафіолетово-видимі спектри (УФ-вид) записувалися за допомогою спектрофотометра Ocean Optics USB2000 з суспензій наночастинок.

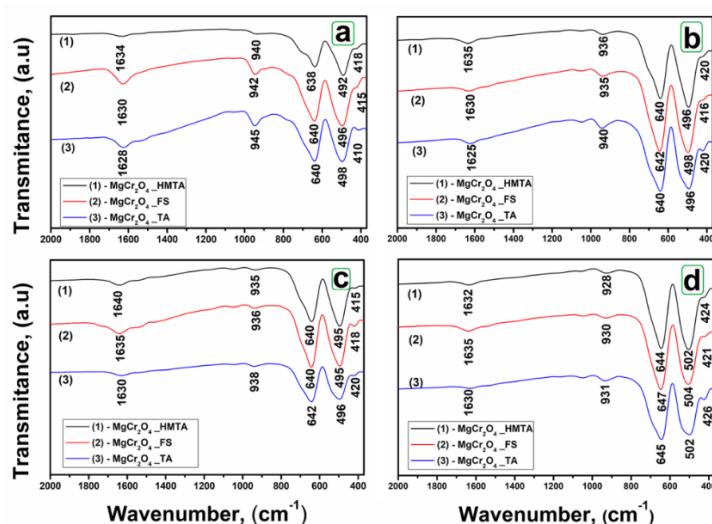
Аналіз діелектричних властивостей виконувався з використанням імпеданс спектрометра CONCEPT 40 (Novocontrol GmbH), в діапазоні частот від 1 Гц до 10 МГц.

#### 4.2.1. Дослідження та опис нанокристалів $MgCr_2O_4$

Комплексна оцінка наночастинок магній хроміту ґрунтувалася на визначенні кристалографічних параметрів, морфології та діелектричних властивостей. Для цього були використані основні методи аналізу, такі як X-променева дифракція, скануюча електронна мікроскопія з поле емісійним катодом, ФП-ІЧ, Раман і інші аналітичні методи.

##### 4.2.1.1. Інфрачервона спектроскопія нанокристалів $MgCr_2O_4$

Три серії наночастинок були проаналізовані за допомогою інфрачервоної спектроскопії з використанням методу перетворення Фур'є для підтвердження утворення метал-кисневих зв'язків та впевненості у видаленні органічних і азотних фаз під час подальшої ангіінгової обробки після синтезу.



**Рис.4.2.** ФП-ІЧ спектри, зареєстровані за кімнатної температури, після ангіінгової обробки зразків при 500 °C (a), 700 °C (b), 750 °C (c) і 900 °C (d) відповідно.[189]

На рис. 4.2. показані ФП-ІЧ спектри, зареєстровані для трьох серій зразків, синтезованих за допомогою гексаметилентетраміну, фруктози та тартратної кислоти, після термічної обробки при різних температурах: 500 °C, 700 °C, 750 °C

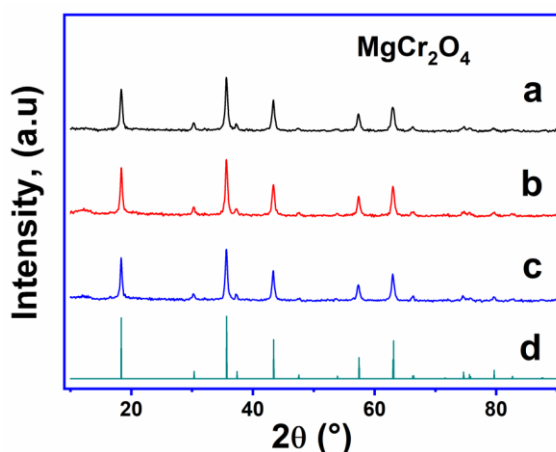
та 900 °С відповідно. Вібраційні коливання, зареєстровані при 638 см<sup>-1</sup>, 640 см<sup>-1</sup> та 640 см<sup>-1</sup> на трьох зразках, відповідають вібраціям зв'язків Cr<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> з тетраедричних позицій.

Піки, зареєстровані при 492 , 498, 496 см<sup>-1</sup> та 418, 410, 415 см<sup>-1</sup>, належать вібраціям кристалічної решітки Mg<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> з тетраедричних та октаедричних позицій [189, 191]. Полоси поглинання, зареєстровані приблизно на рівні 940 – 950 см<sup>-1</sup>, належать вібраціям зв'язків Cr(VI)-O [191]. Піки поглинання, зареєстровані при 1630 см<sup>-1</sup>, належать вібраціям груп O-H, координовані з Cr(III).

Відсутність піків, пов'язаних з вібраціями зв'язків Cr(VI)-O, свідчить про те, що кристалічна форма наночастинок MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_ГМТА вже сформована після термічної обробки при 500 °С, що підтверджує відновлення Cr(VI) до Cr(III) [191]. Проте для інших двох зразків піки Cr(VI)-O зникають лише після термічної обробки при 750 °С.

#### 4.2.1.2. Кристалічна структура нанопорошків MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Кристаліграфічне дослідження проведено для зразків, які були відпалені при 750 °С. На рис. 4.3. показані діаграми X-променевої дифракції, отримані для магній хроміту, синтезованого в присутності гексаметилентетраміну, фруктози та тартратної кислоти.



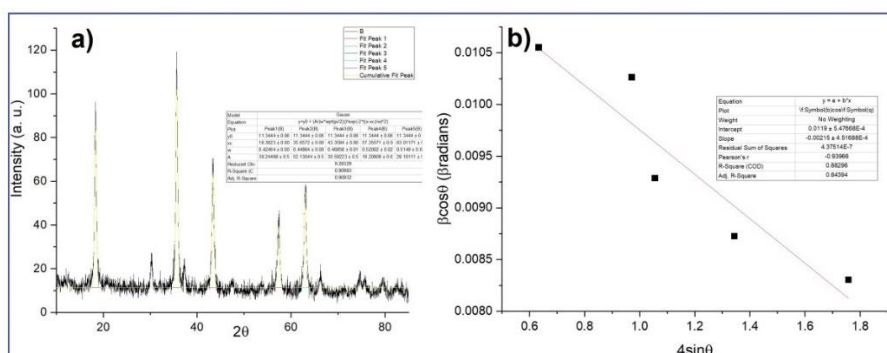
**Рис. 4.3.** Діаграми дифракції рентгенівських променів (XRD) для (a) - MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_ГМТА, (b) - MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_Ф та (c) - MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_ТК, а також (d) – дифрактограма порівняння MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, отримано з використанням програмного забезпечення Diamond 4.

Дифрактограми чітко свідчать про утворення чистих структур типу шпінелі  $MgCr_2O_4$ , всі піки досліджуваних зрізків відповідають дифрактограмі порівняння  $MgCr_2O_4$  [192]. Крім того, не було виявлено інших смуг, що можуть бути віднесені до кристалічних фаз  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$  та  $CrO_3$ , отже сполуки повністю сформовані із структурою шпінелі.[189]

Визначення розміру кристалітів для трьох зразків  $MgCr_2O_4$ , проведено за методом Уільямсона-Голла. Розмір кристалітів пов'язані дифракційними параметрами через формулу:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4.1)$$

де  $\beta_{hkl}$  представляє значення повної ширини на половину висоти (FWHM) піка дифракції,  $K$  - коефіцієнт форми (0,94),  $\lambda$  - довжина хвилі випромінювання  $Cu\ K\alpha$  (1,5406 Å),  $D$  - розмір кристаліту, а  $\varepsilon$  - інтегральна ширина, пов'язана з мікронапруженістю.



**Рис. 4.4.** Апроксимація піків за допомогою гауссової функції - (а) та графік Уільямсона-Холла - (b) для зразка  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА

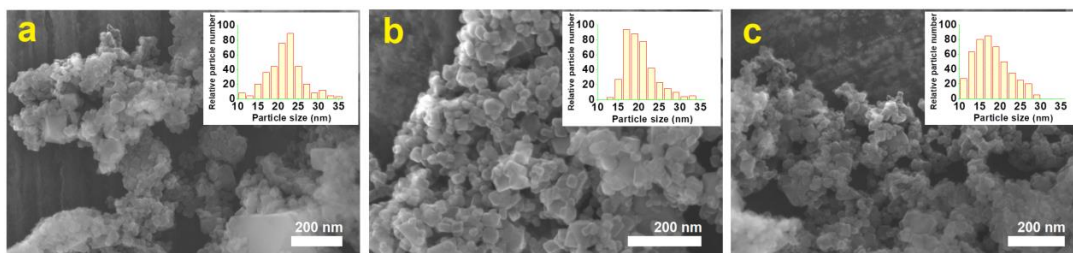
Таким чином, побудовуючи залежність  $\beta_{hkl} \cos\theta$  від  $4\sin\theta$ , можна розрахувати розмір кристаліту та мікронапруженість рештки зразків за перетином з осею у та нахилом лінії, відповідно. Рис. 4.4. показує апроксимацію піків п'яти найінтенсивніших піків та графіки Уільямсона-Холла зразка  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА. Значення отримано за допомогою програмного забезпечення Origin Pro за допомогою гауссової функції.

Розраховані значення розміру кристаліту та мікронапруги для зразків  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА,  $MgCr_2O_4$ \_ТК і  $MgCr_2O_4$ \_Ф були знайдені і складають відповідно

$K = 13,5 \pm 0,1; 18,7 \pm 0,3; 20,1 \pm 0,3$  нм та  $\varepsilon = -2,15\%, 3,27\%$  та  $0,65\%$ . [189] Цікаво, що мікронапруга градки  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА виявилася від'ємною, що вказує на те, що кристал перебуває під слабким стискальним напруженням, тоді як для зразків  $MgCr_2O_4$ \_ТК і  $MgCr_2O_4$ \_Ф кристал перебуває під слабким розтягуючим напруженням. Значення розміру кристаліту в усіх трьох зразках систематично менше значень розміру частки, визначених СЕМ аналізом, що свідчить про те, що наночастинки  $MgCr_2O_4$  мають багатодоменну структуру.

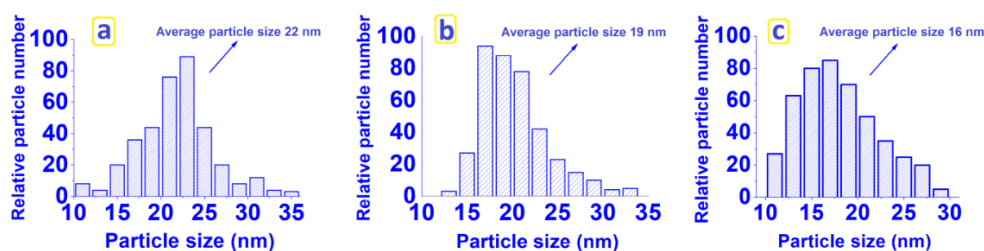
#### 4.2.1.3. Морфологія та елементний аналіз нанокристалів $MgCr_2O_4$

Скануюча електронна мікроскопія показує, що отримані нанопорошки типу шпінелю є відносно однорідними і складаються з рівномірно розміщених наночастинок (рис. 4.5).



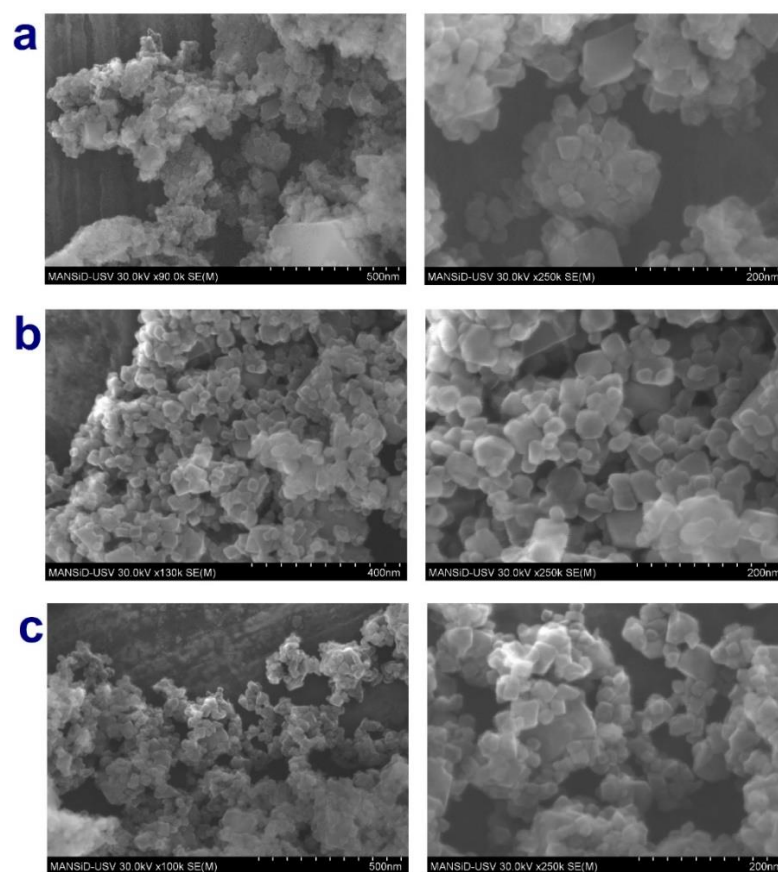
**Рис.4.5.** Сем мікрографії, отримані з (a)  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА; (b)  $MgCr_2O_4$ \_Ф та (c)  $MgCr_2O_4$ \_ТК відповідно.

Середній розмір наночастинок становить близько 22 нм, 19 нм і 16 нм для наночастинок  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА,  $MgCr_2O_4$ \_Ф та  $MgCr_2O_4$ \_ТК відповідно.



**Рис. 4.6.** Вимірний середній розмір наночастинок  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА - (a),  $MgCr_2O_4$ \_Ф - (b) та  $MgCr_2O_4$ \_ТК - (c)

На рис. 4.6. представлена інформація про розподіл наночастинок за розмірами для кожного зразка, зібраного з набору СЕМ-зображень, проілюстрованих на рис. 4.7.



**Рис. 4.7.** СЕМ-зображення, використаних для визначення гістограм розмірів

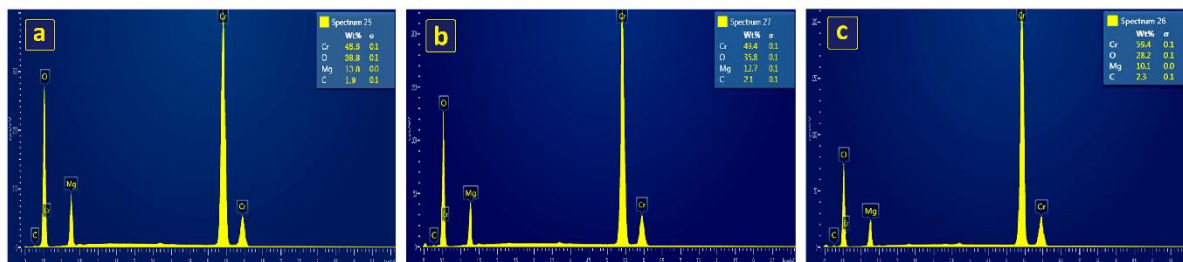
**Таблиця 4.2**

Середній розмір та розподіл за розмірами наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , синтезованих гексаметилентетраміном, тартратною кислотою та фруктозою.

Зразок	Розмір, нм	Кількість, (%)	Середній розмір, нм
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$ _ГМТА	10 – 19	18,2%	22
	19 – 25	69,0%	
	25 – 35	12,8%	
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$ _Ф	10 – 17	7,6%	19
	17 – 22	66,7%	
	22 – 35	25,7%	
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$ _ТК	10 – 13	5,8%	16
	13 – 19	64,8%	
	19 – 35	29,4%	

Також було знайдено розподіл за розмірами у відсотках для зразків, синтезованих ГМТА, ТК та Ф відповідно (див. таблицю 4.2).

Аналіз ЕДХ наночастинок  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА додатково підтверджує утворення сполуки  $MgCr_2O_4$  (рис.4.8). Кількість виявленого вуглецю становить приблизно 2% і, швидше за все, відповідає вуглецеваній мідній сітці, на якій наносилися наночастинок перед елементним аналізом.



**Рис. 4.8.** ЕДХ елементний аналіз наночастинок  $MgCr_2O_4$ , синтезованих гексаметилентетраміном (ГМТА) - (а), фруктозою (Ф) - (b) та тартратною кислотою (ТК) - (с).

Отримані різниці в розмірі, ймовірно, пов'язані з тепловою енергією, яка виділяється під час процесу автокомбустії. Оскільки температура полум'я в разі ГМТМ становить близько 1100 °С [193], це призводить до виділення великої кількості енергії, порівняно з синтезом  $MgCr_2O_4$ \_Ф та  $MgCr_2O_4$ \_ТК, де температура полум'я становить близько 425 °С і 505 °С відповідно, і, отже, для відповідної еквімолярної кількості паливного агента вивільнюється менше теплової енергії. Більший розмір наночастинок  $MgCr_2O_4$ \_Ф, ніж у  $MgCr_2O_4$ \_ТК, може бути пояснений на основі часу горіння паливного агента, де фруктоза має час горіння приблизно 3 хвилини, а тартратна кислота має час горіння всього 5 секунд.

#### 4.2.1.4. УФ-Вид аналіз нанокристалів $MgCr_2O_4$

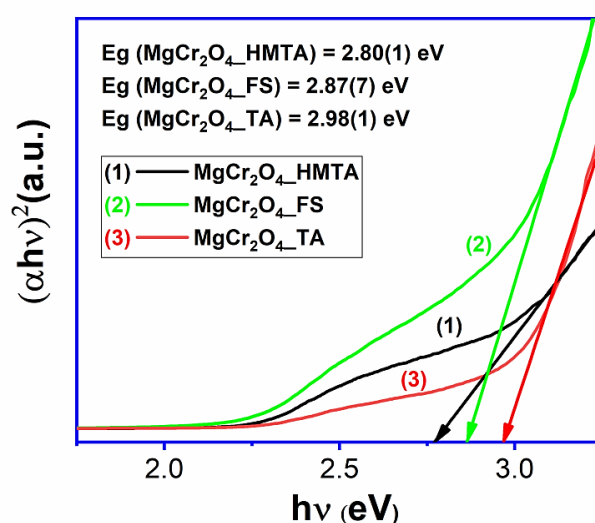
Для визначення значень оптичної ширини забороненої зони зразків були використані спектри поглинання в ультрафіолетовій та видимій області спектра. Для цього був застосований метод Таук [194]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання,  $h$  - константа Планка,  $\nu$  - енергія падаючого світла,  $A$  - довільна константа,  $E_g$  – оптична ширина забороненої зони,  $n$  - показник



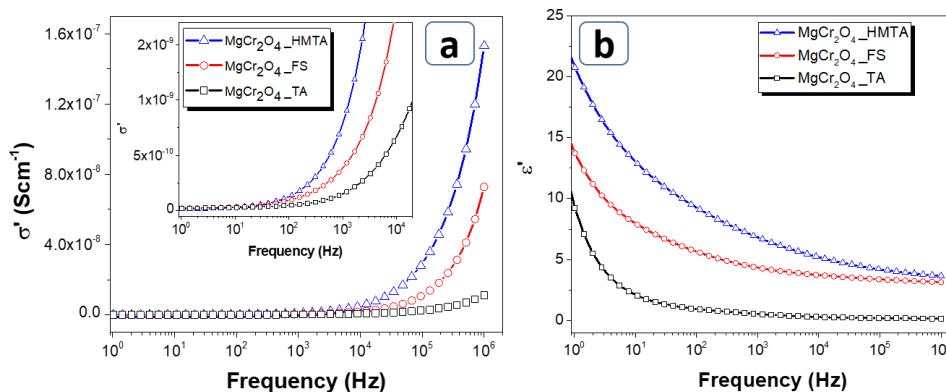
оптичного переходу, де  $n = 1/2$  для прямих переходів і  $n = 2$  для непрямих переходів. Рис.4.9 представляє графік з кривими  $(\alpha h\nu)^2$  (де  $n=1/2$ ) як функцію  $h\nu$ . З гострим поглинанням приблизно 3 еВ були знайдені значення ширини забороненої зони, де  $E_g$  для  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА,  $MgCr_2O_4$ \_Ф та  $MgCr_2O_4$ \_ТК становить приблизно в 2,80 еВ, 2,87 еВ і 2,98 еВ відповідно[189]. Також з рисунку 4.9 можна помітити поглинання з плечем приблизно в 2,5 еВ. Це поглинання може належити дефектам вакансій кисню, оскільки подібна ситуація була описана Евайсом та іншими для добре вивченого  $MgAl_2O_4$ . [195, 196]



**Рис. 4.9.** Дозволений прямий перехід, графік Таук для наночастинок  $MgCr_2O_4$ , синтезованих гексаметилентетраміном (ГМТА) - (1), фруктозою (Ф) - (2) та тартратною кислотою (ТК) - (3).

#### 4.2.1.5. Діелектричне дослідження нанокристалів $MgCr_2O_4$

Квантовий ефект спостерігається, також і на електричних та діелектричних властивостях (див. рис. 4.10.). Як і очікувалося, наночастинки  $MgCr_2O_4$ \_ГМТА, що характеризуються більшим діаметром, є найбільш провідними і мають найвище значення діелектричної проникності серед трьох зразків (близько 21 при 1 Гц). З іншого боку, частинки  $MgCr_2O_4$ \_ТК, які мають найменший діаметр, менше провідні і мають діелектричну сталу близько 10 при 1 Гц[189]. В усіх вивчених зразках спостерігається важливий релаксаційний ефект Максвела-Вагнера через ефект просторового заряду на межі між наночастинками. [197, 198].

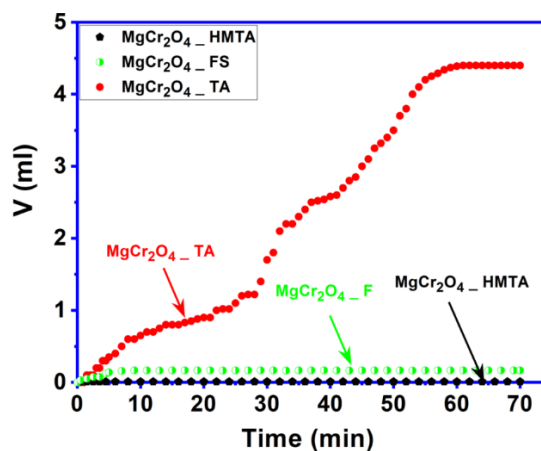


**Рис. 4.10.** Електропровідність (а) та діелектрична стала (b), отримана при кімнатній температурі, для трьох серій наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2.1.6. Каталітична активність

Каталітичні властивості  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  досліджували за допомогою вимірювання об'єму утвореного кисню під час каталітичного розкладання гідроген пероксиду. У типовому експерименті 100 мг каталізатора додавали до 15 мл 16% розчину  $\text{NaOH}$ . Аналізи проводилися на установці для вимірювання об'єму газу. Після 10 хвилин перемішування суміші, що містить наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  та лужний розчин, вводили 1,5 мл 3% розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кількість вивільненого кисню фіксували в часі.

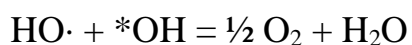
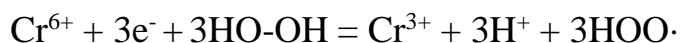
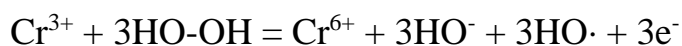
На рис. 4.11. представлена каталітична активність трьох серій наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , із якого видно, що каталітична активність  $\text{MgCr}_2\text{O}_4_{\text{TK}}$  значно вища, ніж у  $\text{MgCr}_2\text{O}_4_{\text{ГМТА}}$  та  $\text{MgCr}_2\text{O}_4_{\text{Ф}}$ , каталітична активність яких при розкладанні  $\text{H}_2\text{O}_2$  практично відсутня.[189]



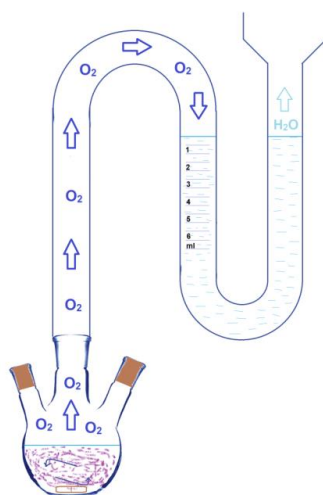
**Рис. 4.11.** Каталітична активність наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  в реакції розкладу гідроген пероксиду.



Оскільки каталітична активність зазвичай залежить від поверхні (розмір і форма), а також від кристалічної структури каталізатора, вищу активність наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_ТК можна пояснити більшою поверхнею зразка, оскільки за результатами дифракційного аналізу всі три серії мають однакову кристалічну структуру. Ці експериментальні результати свідчать на користь того, що каталітична активність наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  на розкладання гідроген пероксиду різко збільшується, коли їх середній розмір стає менше 16 нм. Крім того, як показано аналізом ЕДХ, на поверхні наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_ТК присутня більша кількість хрому, що також може бути причиною збільшеної каталітичної активності (рис. 4.11). Враховуючи це, механізм каталітичної дії може бути поясненим радикальним механізмом (I).



Каталітичні аналізи проводили на установці для вимірювання об'єму газу, схематичне зображення якої наведено на рис. 4.12.



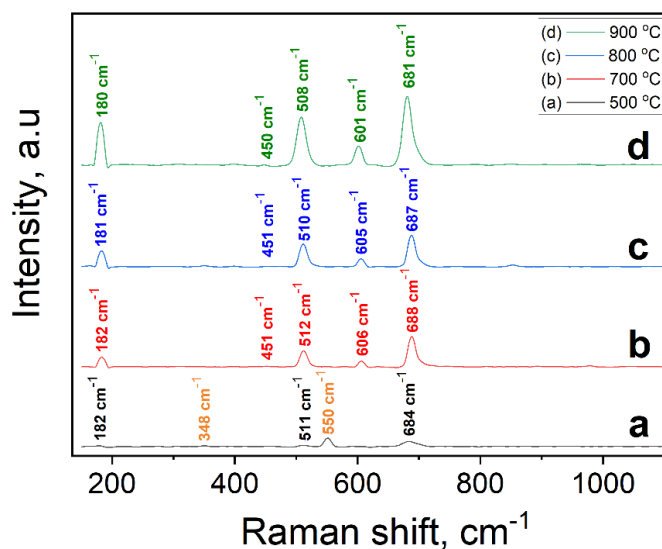
**Рис 4.12.** Схематичне зображення експериментальної установки для оцінки каталітичних властивостей

#### 4.2.2. Опис та дослідження нанокристалів $ZnCr_2O_4$

Нанокристали  $ZnCr_2O_4$ , як і  $MgCr_2O_4$  були комплексно вивчені за допомогою скануючої електронної мікроскопії, рентгенівського та ЕДХ аналізу та імпеданс аналізу.

##### 4.2.2.1. Раманівська спектроскопія нанокристалів $ZnCr_2O_4$ .

Раман-спектри були записані в діапазоні від 150 до 1100  $cm^{-1}$  для всіх зразків. Головні положення піків були виявлені приблизно на рівні 180, 450, 510, 605 та 685  $cm^{-1}$ , що відповідає активним режимам  $1F_2g$ ,  $E_g$ ,  $2F_2g$ ,  $3F_2g$  та  $A_1g$  структури  $ZnCr_2O_4$  (рис. 4.13). Ці результати узгоджуються з раніше опублікованими даними [199-201]. Проте видно, що наночастинки, оброблені при 500 °С, показують лише початкове формування структури шпінелі, оскільки головний пік  $A_1g$ , розташований на рівні 684  $cm^{-1}$ , є широким і малим. Режим  $1F_2g$  при 182  $cm^{-1}$  з малою інтенсивністю, але також спостерігається, що свідчить про формування структури шпінелі  $ZnCr_2O_4$ . Піки поглинання навколо 348 і 550  $cm^{-1}$ , ймовірно, призначені для режимів  $Cr_2O_3$   $E_g$  і  $A_1g$  відповідно [202, 203].



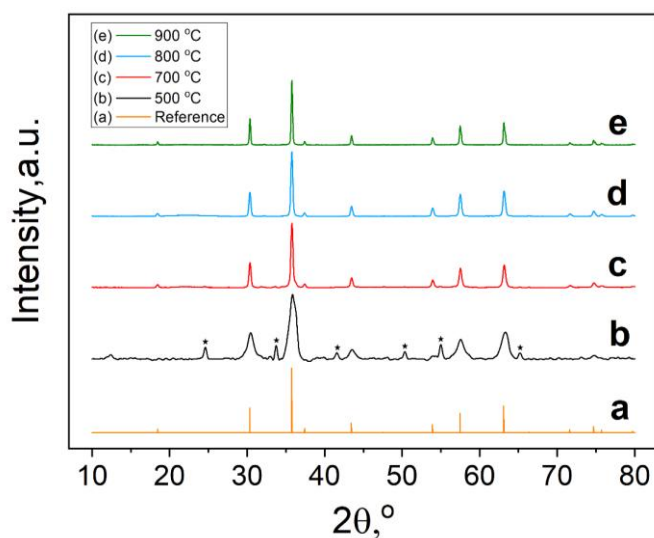
**Рис. 4.13.** Раманівські спектри зразків  $ZnCr_2O_4$  після відпалу при 500 °С - (а), 700 °С - (b), 800 °С - (c) та 900 °С - d) протягом 5, 7, 9 та 11 годин відповідно.

Це свідчить про те, що обробка при 500 °С протягом 5 годин є недостатньою для формування кристалографічно чистих наночастинок  $ZnCr_2O_4$ . Замість цього обробка наночастинок при 700, 800 і 900 °С протягом 7, 9 і 11 годин дозволяє формуванню основного режиму  $1F_2g$ ,  $E_g$ ,  $2F_2g$ ,  $3F_2g$  та  $A_1g$ . Проте режим  $E_g$  із

піком приблизно на рівні  $450 \text{ см}^{-1}$  слабо видно, і його значення поглинання збільшується з температурою[190]. Це можна очікувати, оскільки зі збільшенням температури обробки розмір наночастинок наближається до розміру об'ємного кристала  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . У об'ємних кристалах, інтенсивність піку за  $450 \text{ см}^{-1}$  також незначна [199], що робить його ідентифікацію ще складною в наночастинках.

#### 4.2.2.2. Кристаліграфічний аналіз нанопорошків $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Фазова чистота та склад зразків  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  були проаналізовані методом рентгенівської порошкової дифракції. Отримані дифрактограми узгоджуються із даними Раман-аналізу та показують схожу тенденцію у формуванні наночастинок типу шпінеліту. На рисунку 4,14 представлено п'ять дифрактограм, де рис. 4.14 (a) - це дифрактограма порівняння [203], а (b), (c), (d) і (e) відповідають зразкам  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , обробленим при 500, 700, 800 і 900 °C відповідно. Зразок, оброблений при 500 °C, проявляє наявність вторинної фази, яка відповідає структурі  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (позначено  $\star$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [204]). В той час, як всі інші зразки, оброблені при 700, 800 і 900 °C, проявляють чисту фазу  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . [190]



**Рис. 4.14.** Дифрактограми зразків  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ : (a) - еталонний спектр [203], (b), (c), (d) та (e) - дифрактограми наночастинок, відпалених при 500, 700, 800 та 900 °C

Для подальшого дослідження кристалічної структури та розподілу іонів за атомними вузлами в нанопорошках цинк хроміту дані рентгенівської дифракції були досліджені за допомогою аналізу Рітвельда в кубічній системі (просторова

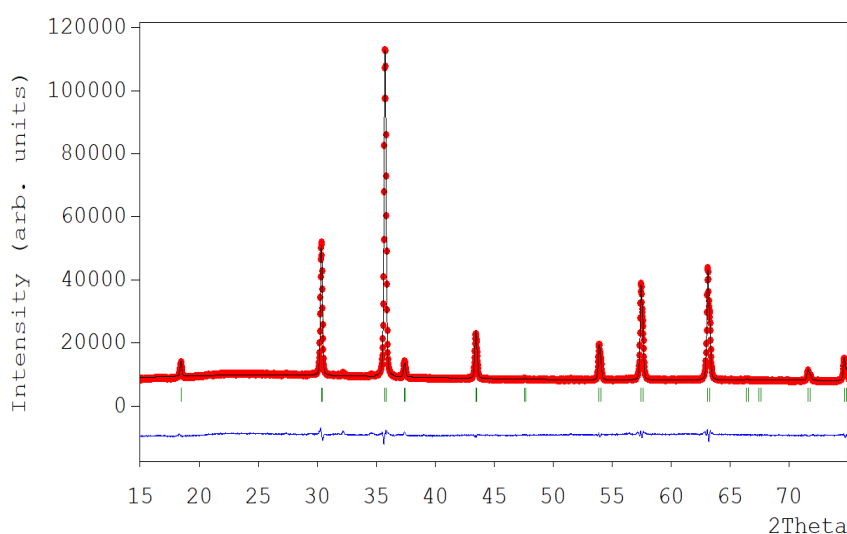
група  $F(d3)\bar{m}$ ). На рис. 4.15 показано діаграма Рітвельда нанопорошків  $ZnCr_2O_4$ , отриманих після термічної протягом 7 годин.

Легко помітити, що виведена крива дуже добре збігається з експериментальною, а положення Браг відбиттів дуже подібні до тих, що відповідають індексованим пікам у структурі шпінелі. Розраховані параметри градки наведені в таблиці 4.3.

**Таблиця 4.3.**

Кристаліграфічні параметри, отримані при виведенні за Рітвельдом нанопорошку  $ZnCr_2O_4$ , відпаленого при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 7 год.

Phase	Lattice Parameters (Å)	Atomic Coordinates	Occupancy	$B_{iso}$	R Factors
$ZnCr_2O_4$	$a = b = c$	Ion $x = y = z$	Wyck off		$R_p = 9.57\%$ ; $R_{wp} = 7.15\%$ ; $R_{exp} = 2.42$ ; $\chi^2 = 2.76$
	8.327(7)	$Zn^{2+}$ 0.125	8a	1.0	0.72
		$Cr^{3+}$ 0.500	16d	1.0	0.45
		$O^{2-}$ 0.259(8)	32e	1.0	0.79



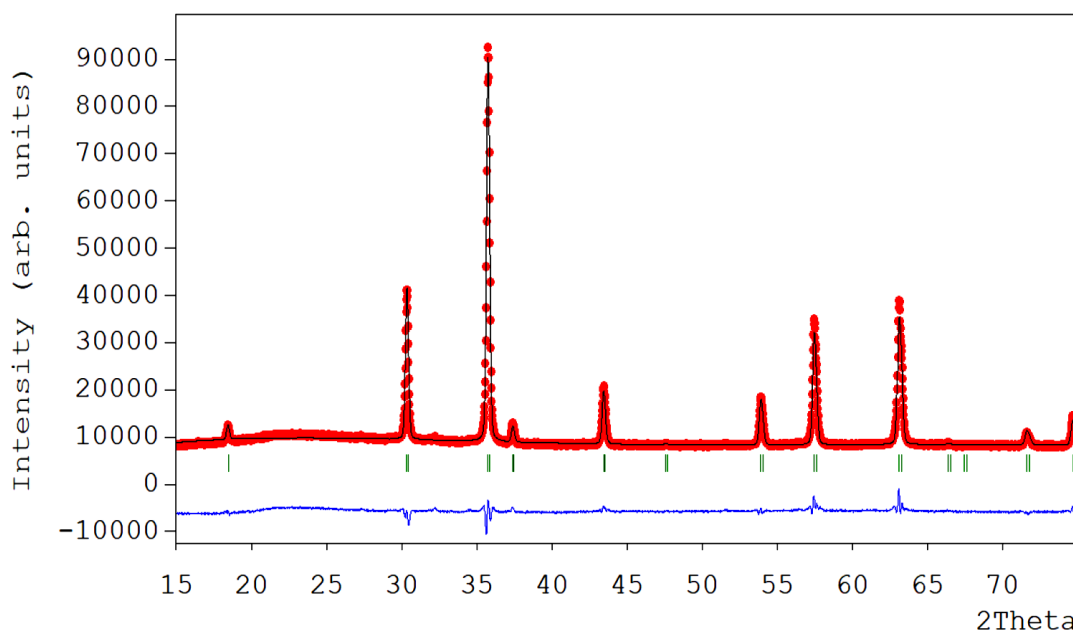
**Рис. 4.15.** Виведення структури методом Рітвельда зразка НЧ  $ZnCr_2O_4$ , відпалених на повітрі при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 7 годин (червона крива). Синя крива представляє різницю між  $I_{obs} - I_{calc}$ , тоді як зелені вертикальні смуги показують положення Браг відбиття.

Уточнений параметр кубічної ґратки  $a = 8,327(7) \text{ \AA}$  добре узгоджується зі значенням параметра ґратки об'ємного стандартного матеріалу ( $a = 8,327(5) \text{ \AA}$ ; JCPDS 22-1107). Аналогічні значення кристалографічних параметрів були отримані для зразків, відпалених при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , як видно з таблиць 4.4 і 4.5. Діаграми Рітвельда для наночастинок  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , відпалених при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , проілюстровано на рис. 4.16 та 4.17.[190]

**Таблиця 4.4.**

Кристалографічні параметри, отримані при виведенні за Рітвельдом нанопорошку  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , відпаленого при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 9 год.

Phase	Lattice Parameters ( $\text{\AA}$ )	Atomic Coordinates	Occupancy	$B_{\text{iso}}$	R Factors
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	$a = b = c$	Ion $x = y = z$ Wyck off			$R_p=2.81\%$ ; $R_{wp}=3.75\%$ ; $R_{exp}=1.90$ ; $\chi^2=13.6$
	8.328(4)	$\text{Zn}^{2+}$ 0.125 8a	1.0	0.72	
		$\text{Cr}^{3+}$ 0.500 16d	1.0	0.45	
		$\text{O}^{2-}$ 0.259(1) 32e	1.0	0.79	

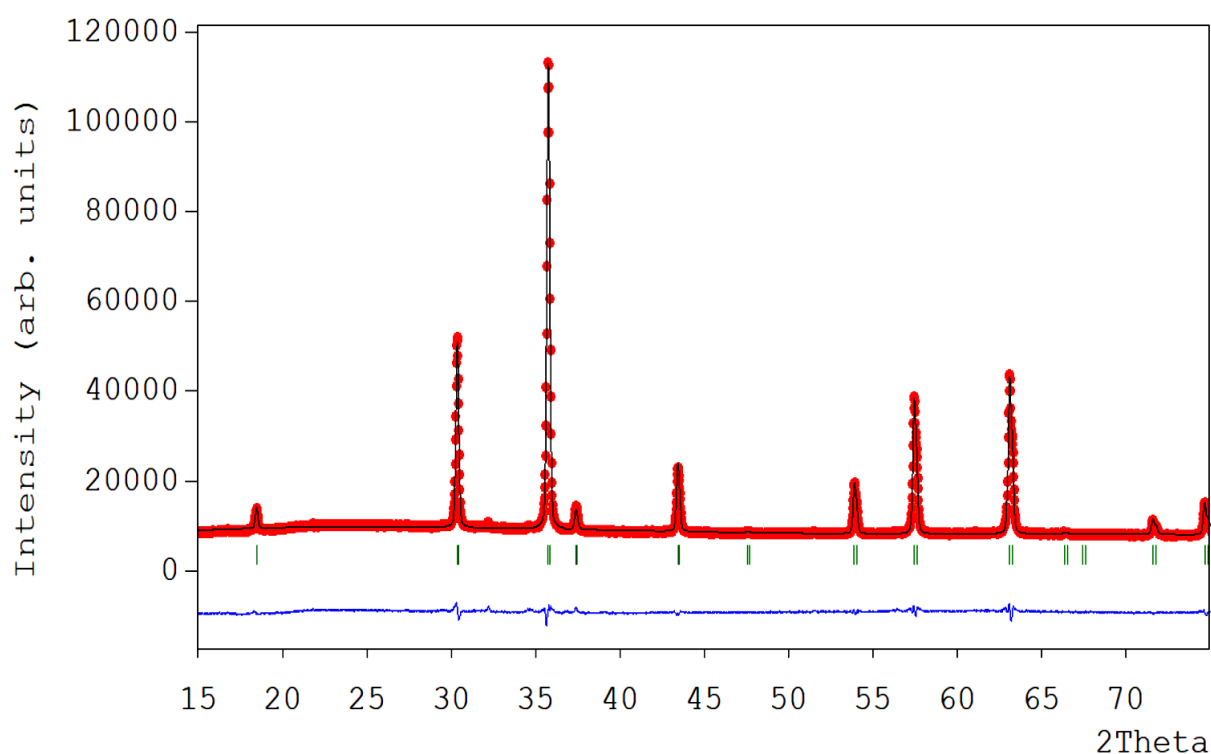


**Рис. 4.16.** Виведення структури методом Рітвельда зразка НЧ  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , відпалених на повітрі при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 9 годин (червона крива). Синя крива представляє різницю між  $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ , тоді як зелені вертикальні смуги показують положення Браг відбиття.

Таблиця 4.5.

Кристалографічні параметри, отримані при виведенні за Рітвельдом нанопорошку  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , відпаленого при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 11 год.

Phase	Lattice Parameters (Å)	Atomic Coordinates	Occupancy	$B_{\text{iso}}$	R Factors
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	$a = b = c$	Ion $x = y = z$ Wyck off			$R_p=2.37\%$ ; $R_{wp}=2.95\%$ ; $R_{\text{exp}}=1.01$ ; $\chi^2=8.52$
	8.328(4)	$\text{Zn}^{2+}$ 0.125 8a	1.0	0.7 2	
		$\text{Cr}^{3+}$ 0.500 16d	1.0	0.4 5	
		$\text{O}^{2-}$ 0.259(8) 32e	1.0	0.7 9	

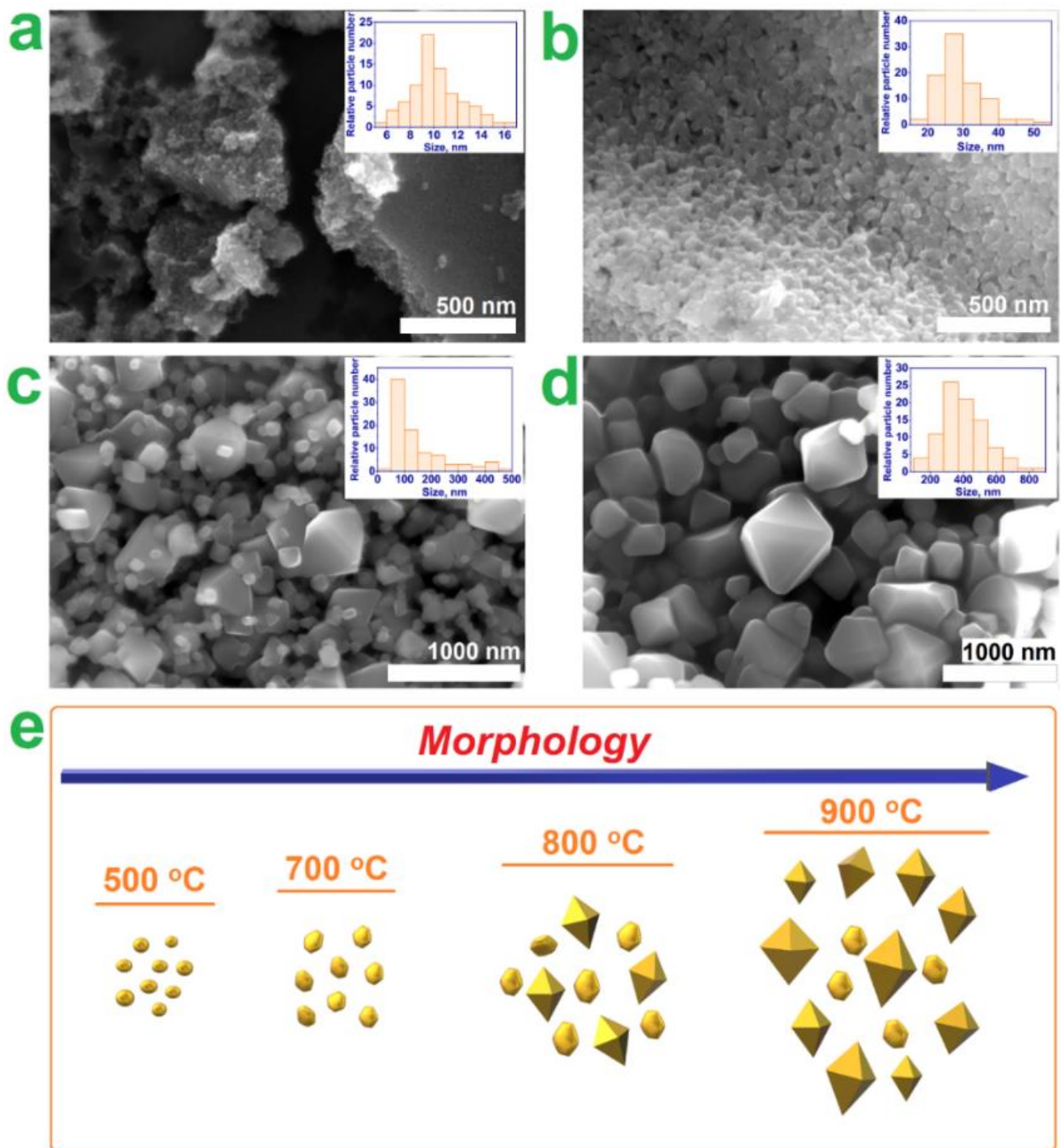


**Рис. 4.17.** Виведення структури методом Рітвельда зразка НЧ  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , відпалених на повітрі при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 11 годин (червона крива). Синя крива представляє різницю між  $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ , тоді як зелені вертикальні смуги показують положення Браг відбиття.

### 4.2.2.3. Морфологія та елементний аналіз

Зображення мікрофотографій представлені на рис. 4.18., показують сильну залежність морфології синтезованих наночастинок  $ZnCr_2O_4$  від температури. Після першого кроку термообробки морфологія наночастинок схожа на "зерна" з середнім розміром приблизно  $10 \pm 2$  нм, як показано на рис. 4.18 а. Додаткова термічна обробка зразків при 700, 800 та 900 °C протягом 7, 9 та 11 годин відповідно змінює морфологію наночастинок із "зерен" на псевдо-октаедричні форми з середнім розміром  $30 \pm 10$  нм (див. рис. 4.18b). Подальший ріст призводить до утворення обрізаних октаедричних частинок з середнім розміром  $90 \pm 20$  нм, як показано на рис.4.18с.

В кінцевому етапі наночастинок в основному формуються в октаедричні нанокристали з середнім розміром  $350 \pm 32$  нм (див. рис. 4.18 d). Зокрема, ми підготували ілюстрацію зростання та утворення наночастинок в залежності від температури, див. рис. 4.18 е.



**Рис.4.18.** Мікрофотографії, зразків ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> після термічної обробки при 500 °С - (a), 700 °С - (b), 800 °С - (c) і 900 °С - (d) відповідно. (e) - ілюстрація зміни морфології наночастинок з температурою відпалу



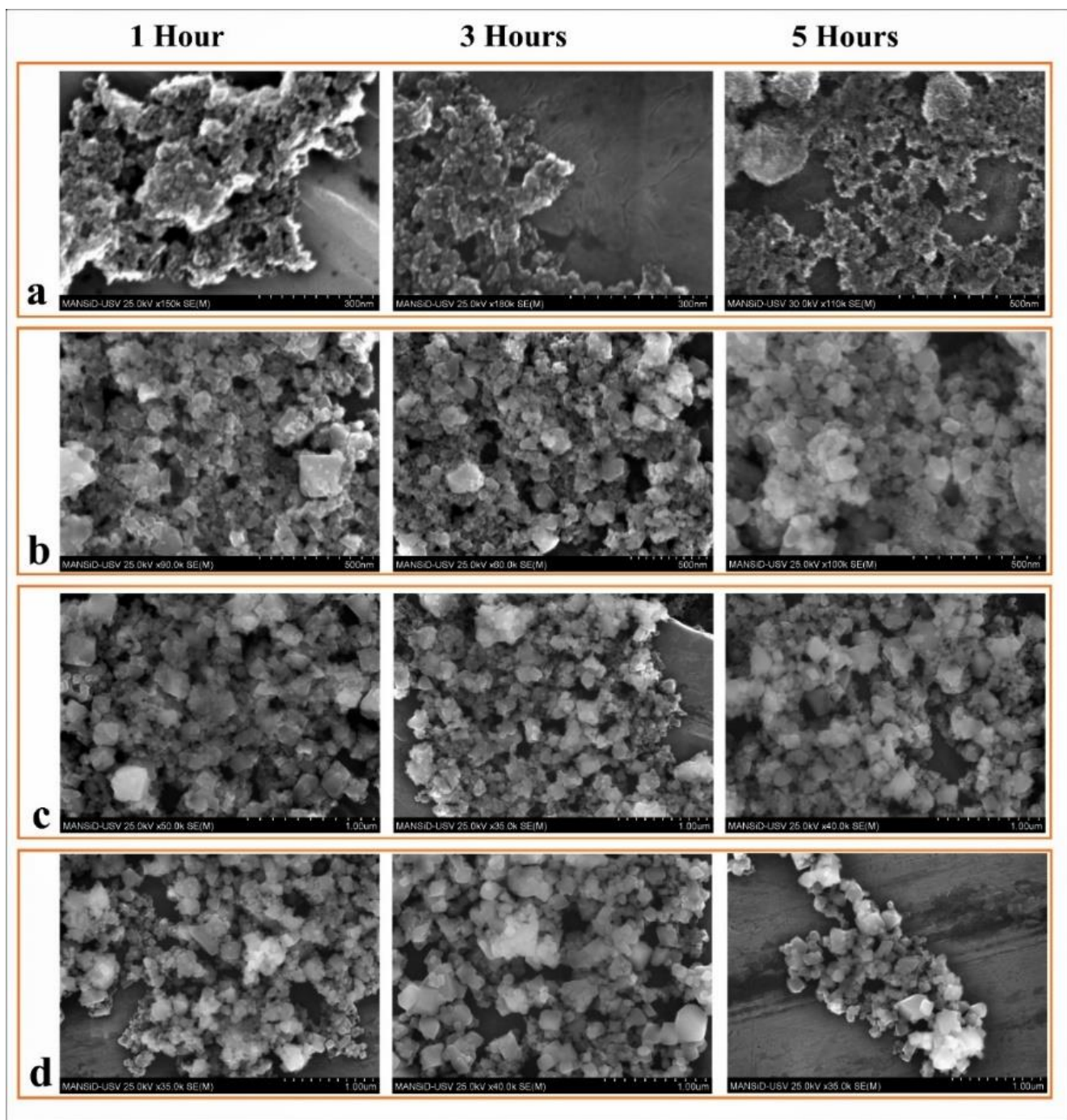
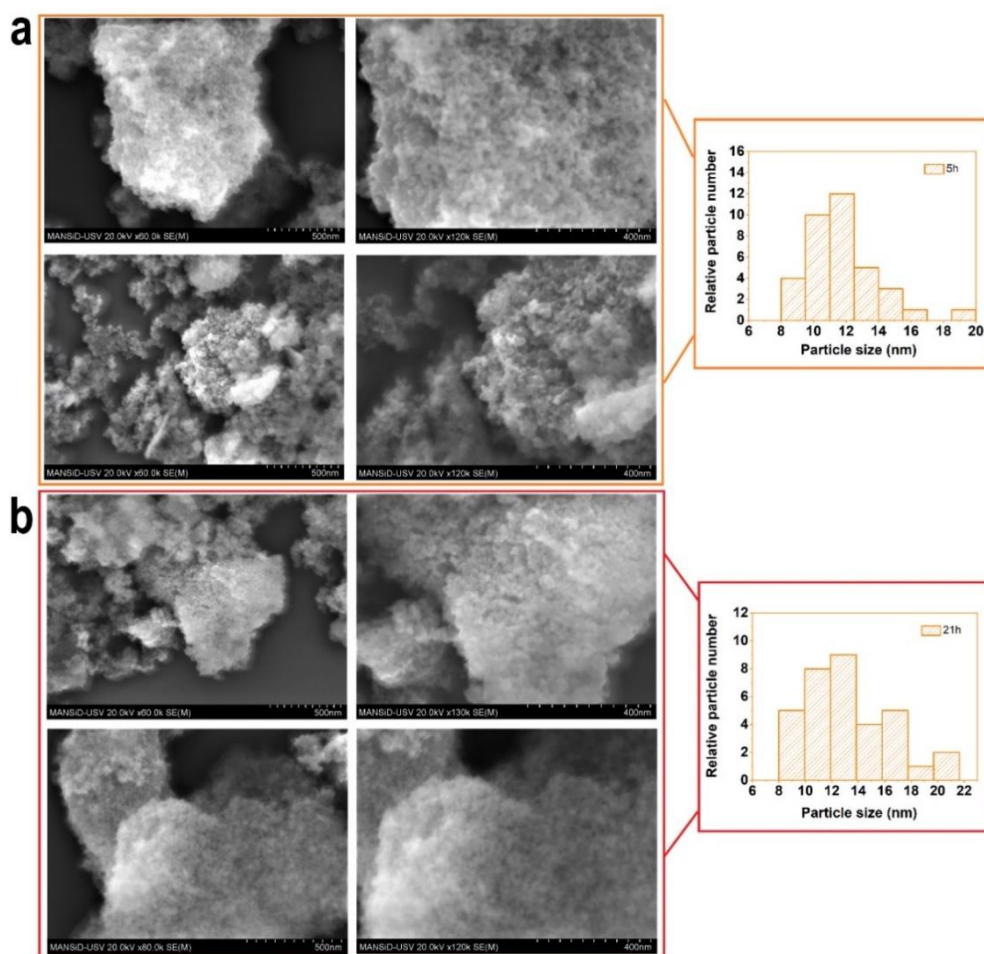


Рис. 4.19. СЕМ зображення наночастинок  $ZnCr_2O_4$ , відпалених при 500, 700, 800 та 900 °С протягом 1, 3 і 5 годин відповідно.

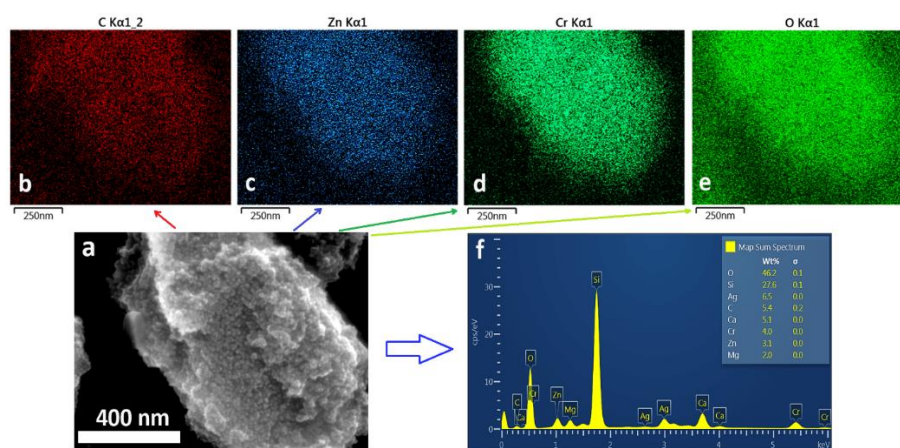
Оптимізація умов реакції була досягнута шляхом аналізу зразків на кожній стадії процесу синтезу. Ми досліджували вплив температури та часу відпалу на розмір і морфологію наночастинок. Зразки витримували при змінній температурі протягом 1, 3 та 5 годин для перевірки змін морфології за однакових умов (див. рис. 4.19). З цього видно, що з підвищенням температури до 700, 800 і 900 °C частинки ростуть, а при вищих температурах морфологія змінюється на октаедри, див. рис. 4.19 с і d. Однак контроль морфології незначний.



**Рис. 4.20.** СЕМ зображення наночастинок  $ZnCr_2O_4$ , відпалених при 500 °C протягом 5 годин - (a) і 21 години - (b) з відповідною гістограмою розмірів.

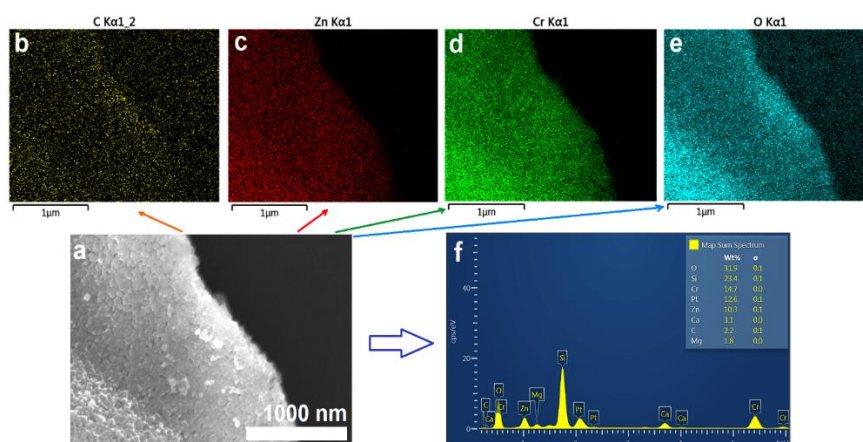
Зокрема, для наночастинок  $ZnCr_2O_4$ , відпалених при 500 °C, ми порівняли еволюцію розміру для часу відпалу 5 год та 21 год. Як видно з рисунка 4.20, при збільшенні часу відпалу спостерігається лише незначне збільшення розміру частинок у зразках, відпалених при 500 °C, що додатково підтверджує, що обидва параметри є необхідними для адаптації морфології.

Додатковим дослідженням було аналіз ЕДХ для всіх зразків. Зразки були нанесені покриті металізоване скло, і під час аналізу також були виявлені елементи зі скла. Зразок, оброблений за 500 °С протягом 5 годин, показав присутність чотирьох елементів на картах ЕДХ, а саме С, Zn, Cr і О. Це свідчить про те, що після відпалу при 500 °С у зразку міститься приблизно 5,4 відсотка залишкового карбону[190]. Інші елементи, такі як Si, Ca, Mg та Ag, не були враховані, оскільки вони знайдені з підкладки. Додаткові подробиці можна знайти на рис. 4.21.



**Рис.4.21** SEM зображення зразка, відпаленого при 500 °С - (а), елементні мапи (b-e) та ЕДХ-спектр та відсотковий склад елементів- (e).

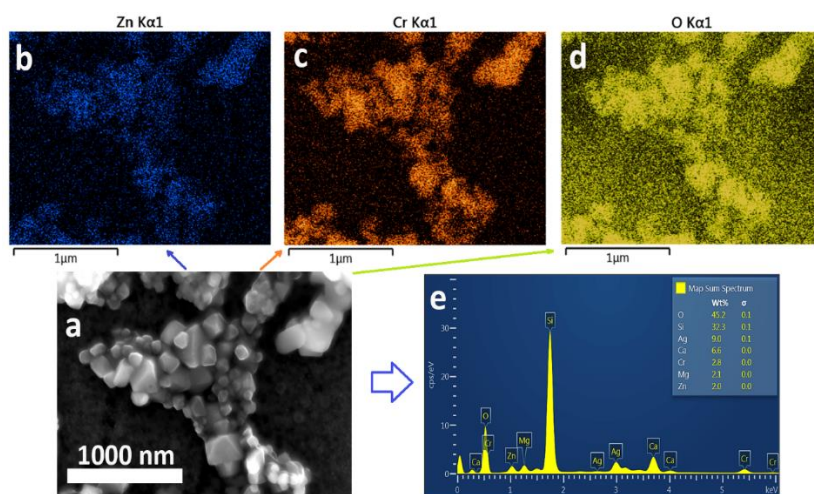
На другому етапі термічної обробки при 700 °С протягом 7 годин не тільки відбулося зростання частинок і формування структури шпінелі, але й підвищилася чистота зразка, оскільки кількість залишків карбону в зразку зменшилася з 5,4 до 2,2 вагових %. Рис. 4.22 містить інформацію про елементний розподіл.



**Рис.4.22** SEM зображення зразка, відпаленого при 700 °С - (а), елементні мапи (b-e) та ЕДХ-спектр та відсотковий склад елементів- (e).

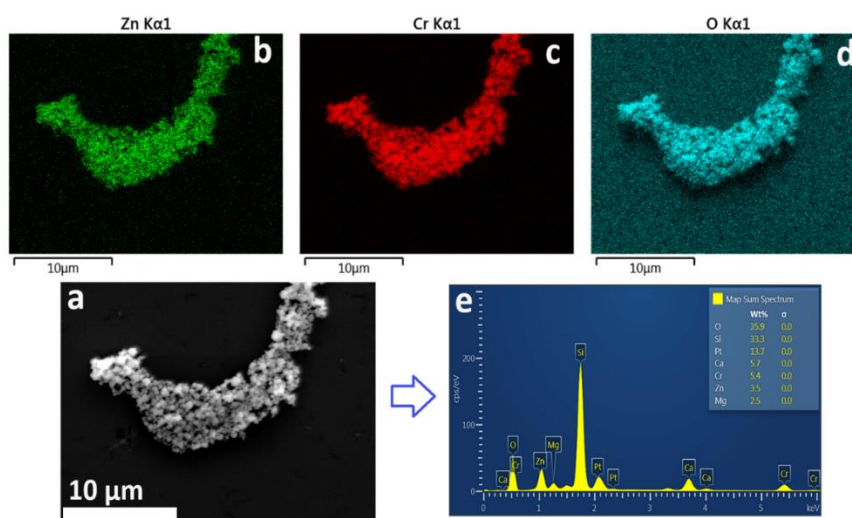


Зразок, відпалений при 800 °С протягом 9 годин, стає чистим як з кристалографічної, так і з хімічної точки зору, оскільки жодних інших елементів виявлено не було (див. рис. 4.23).



**Рис.4.23** SEM зображення зразка, відпаленого при 800 °С - (а), елементні мапи (b-e) та ЕДХ-спектр та відсотковий склад елементів- (e).

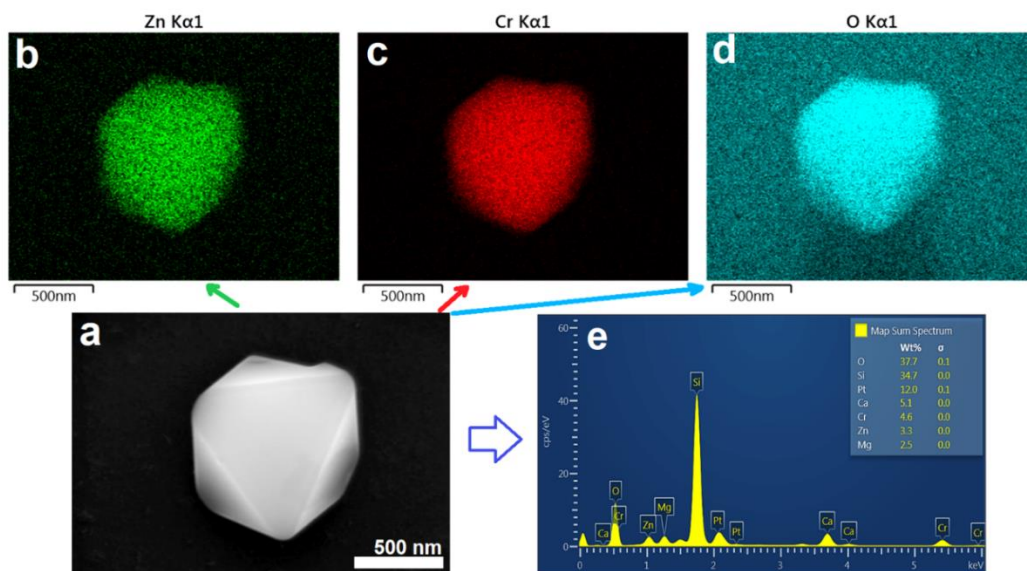
Наночастинки, які були піддані відпалу при 900 °С протягом 11 годин, також були проаналізовані за допомогою ЕДХ. Як і на попередньому етапі відпалу, головні елементи, що утворюють нанокристали - це Zn, Cr та О, були знайдені, див. рис. 4. 24.



**Рис.4.24** SEM зображення зразка, відпаленого при 900 °С - (а), елементні мапи (b-e) та ЕДХ-спектр та відсотковий склад елементів- (e).

Крім того, було проведено детальне дослідження морфології та розподілу елементів окремої наночастинки зі зразка відпаленого при 900°С. SEM зображення

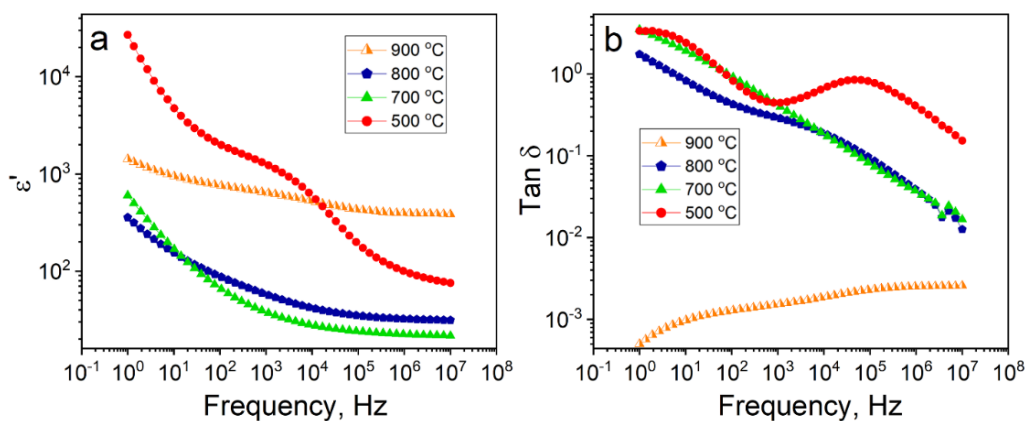
наночастинки  $ZnCr_2O_4$  показало октаедричну форму з легко усіченими краями (рис. 4.25 а). Мапа ЕДХ підтвердила, що наночастинка складається з Zn, Cr та O (рис. 4.25 b-d), а спектр виявлених елементів у частинці  $ZnCr_2O_4$  відповідає очікуваному хімічному співвідношенню Zn:Cr (рис. 4.25 e).[190]



**Рис.4.25** СЕМ зображення зразка, відпаленого при 900 °С - (а), елементні мапи (b-d) та ЕДХ-спектр та відсотковий склад елементів- (е).

#### 4.2.2.4. Діелектричні дослідження нанопорошків $ZnCr_2O_4$ та керамічних зразків необатів срібла

Для опису електричної поведінки зразків було проведено імпеданс дослідження. Перед проведенням аналізу, з метою зменшення пористості, зразки були спресовані в таблетки шляхом змішування наночастинок зі зв'язуючою речовиною (полівініловий спирт ПВС).



**Рис. 4.26.** Діелектрична стала (а) і  $Tan \delta$  (b) зразків  $ZnCr_2O_4$

Як і очікувалося, діелектрична стала збільшується з розміром наночастинок, за винятком зразка, відпаленого при 500°C, який не є кристалографічно чистим і не слідує тенденції зміни діелектричної проникності. Найнижча діелектрична проникність спостерігається у наночастинок типу шпінелю, отриманих після відпалу при 700°C протягом 7 годин, з константою діелектричної проникності від 20 при 10 МГц до 600 при 1 Гц для наночастинок середнього розміру 30 нм (див. рис. 4.26. а). Зразок з розміром наночастинок 90 нм (відпалення при 800 °C) показує значення діелектричної проникності від 36 до 300 в залежності від частоти. При 10 Гц значення діелектричної проникності для зразків, відпалених при 700 та 800 °C, перетинаються, що можна пояснити поляризацією електродів, як видно із більших втрат для зразка, відпаленого при 700 °C (рис.4.26.b). В цілому, зразок, відпалений при 900 °C протягом 11 годин, виявляється найбільш перспективним для виготовлення пристроїв через його кристалографічну чистоту і стабільну діелектричну проникність на всьому діапазоні частот, з діелектричною константою від 400 до 1500 в залежності від частоти[190].

### 4.3. Висновки до розділу 4

У цьому розділі ми описуємо методологію формування морфології наночастинок  $MgCr_2O_4$  та  $ZnCr_2O_4$  і його вплив на діелектричні властивості.

1. Для синтезу нанокристалів використовувався золь-гель метод самозагоряння. Гексаметилентетрамін, фруктоза і тартратна кислота використовувалися вперше як паливні агенти для раціонального синтезу нанокристалів  $MgCr_2O_4$ .

2. Реакційні умови були оптимізовані для формування чистої кристалічної фази. Експериментальні результати вказують на те, що кілька факторів, включаючи час горіння гелю, температуру горіння та ентальпію горіння комбустивних агентів, впливають на розмір, електричні властивості і діелектричні властивості отриманих наночастинок.

3. Незважаючи на успішний синтез обох типів наночастинок  $MgCr_2O_4$  та  $ZnCr_2O_4$  з контрольованою морфологією, було обрано тільки наночастинок цинк

хроміту для використання в якості діелектричних матеріалів для виготовлення конденсаторів. Це рішення було обумовлено їхнім значно вищим науковим інтересом з точки зору діелектричних властивостей, які, при успішному синтезі, проявляють характеристики високодіелектричного матеріалу, що охоплює діелектричну проникність від 400 до 1500 в широкому діапазоні частот (від 10 Гц до 10 МГц).

## РОЗДІЛ 5. ІНТЕГРАЦІЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЕЛЕКТРОННІ ПРИСТРОЇ

Виготовлення електронних пристроїв складається з чотирьох основних етапів: синтез матеріалів, визначення характеристик матеріалів, розробка активних компонентів для цільових пристроїв та виготовлення пристроїв (див. рис. 5.1). Для інтеграції діелектричних оксидних наноматеріалів в електронні пристрої логіка реалізації є аналогічною, де перший і другий етапи вже вказані і описані в розділах 3 і 4.

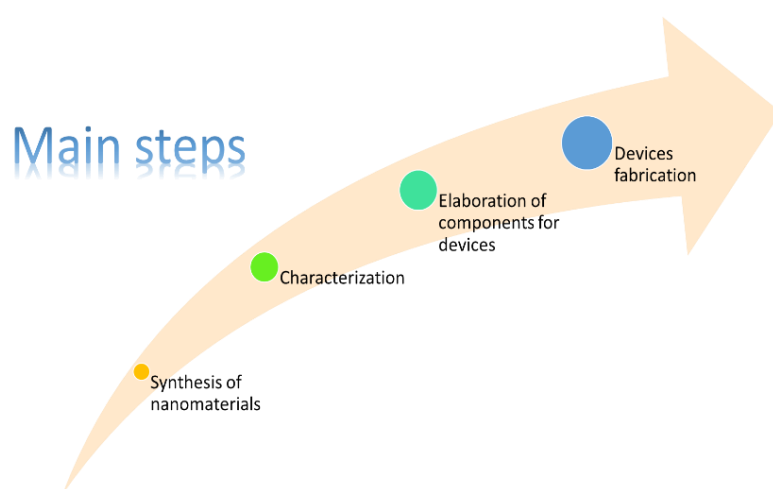


Рис. 5.1. Ілюстрація основних етапів виготовлення електронних пристроїв.

### 5.1. Інтеграція наноматеріалів типу перовскіту $\text{BaTiO}_3$ в електронні пристрої

Інтеграція наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  в електронні пристрої вимагає певної підготовки, спочатку поверхня нанокристала повинна бути функціоналізована[178], див. розділ 3. Це необхідно для формування стабільного чорнила. Після цього можна реалізувати процеси осадження тонких плівок[124] і виготовлення електронних пристроїв.

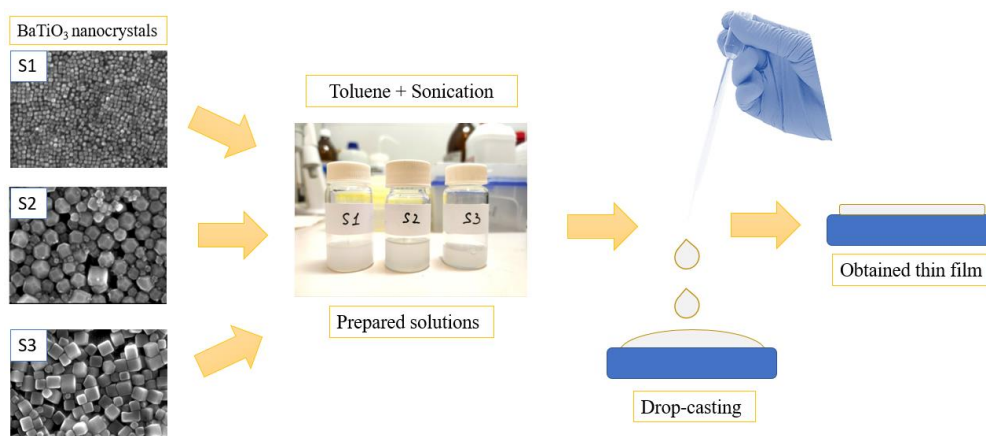
#### 5.1.1. Отримання чорнил на основі наночастинок $\text{BaTiO}_3$ для осадження нанокристалічних плівок

Чернила на основі барій титанату було отримано шляхом диспергування наночастинок, які були пасивовані олеїною кислотою, в неполярному розчиннику, такому як толуол або гексан. Наявність олеїнової кислоти як



пасивуючого агента усуває потребу в додаткових стабілізаторах, оскільки вона ефективно утримує наночастинки, дозволяючи їх диспергувати в неполярних розчинниках. Наша дослідницька група раніше досліджувала і підтвердила це явище [15]. Толуен було обрано як розчинник через його швидкість випаровування, яка запобігала утворенню тріщин на відкладених плівках. Концентрація наночастинок в розчині була критичним параметром, що впливає на якість плівки, оскільки вона визначає її товщину та рівномірність нанесення. Проведені дослідження показали, що концентрація 35 мг/мл для всіх зразків  $\text{BaTiO}_3$  є найбільш підходящою для отримання рівномірних плівок. Ця концентрація була достатньою для осадження кісних тонких плівок.

Для отримання тонких плівок на основі  $\text{BaTiO}_3$  з певною морфологією, чорнила були нанесені на поверхню скляної підкладки зі срібним покриттям. Основні кроки підготовки суспензії та нанесення плівки наведено на рисунку 5.2.



**Рис. 5.2** Схематична ілюстрація процесу приготування суспензій наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  для осадження тонких плівок

Отримані розчини були перевірені на стабільність у часі. Після чого було отримано серію тонких плівок з контрольованою товщиною.

### 5.1.2. Отримання та опис тонких плівок на основі наночастинок $\text{BaTiO}_3$

Етап розробки та опису властивостей тонких плівок на основі наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  має вирішальне значення для адаптації цих матеріалів як активних компонентів у різних сферах. Цей процес охоплює кілька важливих етапів, включаючи осадження тонкої плівки наночастинок [124] на відповідну підкладку

з подальшою всебічною оцінкою її властивостей. Основні етапи цього процесу можна окреслити наступним чином:

1. Отримання чорнил на основі наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з різною морфологією: Для отримання тонких плівок на основі наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  необхідно диспергувати наночастинок з формуванням стабільного колоїдного розчину.

2. Підготовка підкладки: Підкладка, на яку буде осаджуватися тонка плівка, відіграє важливу роль у якості кінцевої плівки. Підкладка повинна мати низьку шорсткість (порядка нанометрів), щоб слугувати ефективною опорою для тонких плівок. Крім того, підкладка повинна бути чистою і сухою. Для досягнення цього дотримується протокол очищення: 15 хвилин обробки ультразвуком в ацетоні, потім 15 хвилин обробки ультразвуком в ізопропіловому спирті. Висушування проводиться під потоком аргону, після чого поверхня обробляється плазмою кисню або аргону.

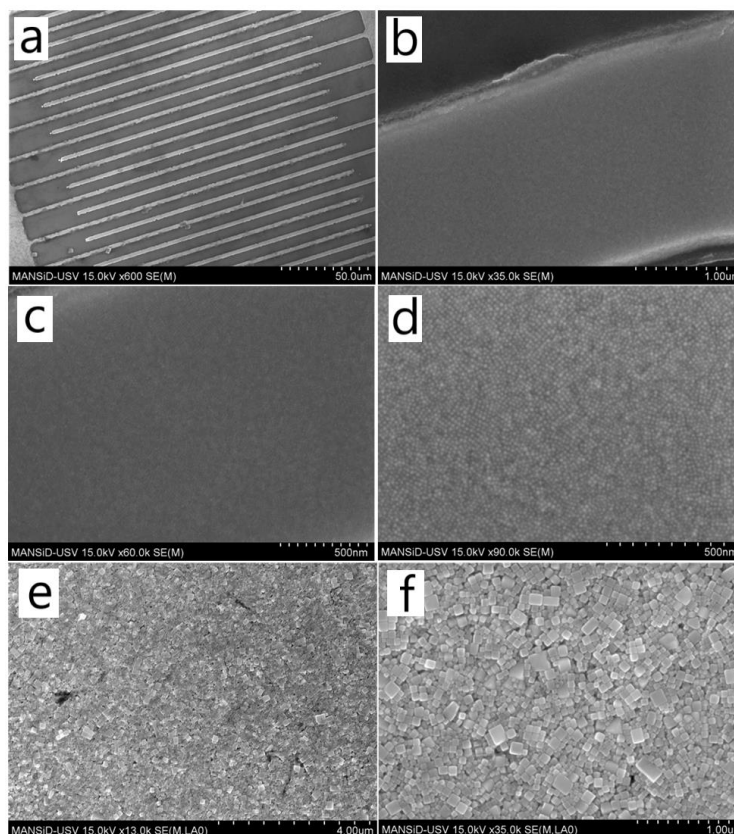
3. Осадження плівки: Чорнило, що складається з наночастинок, наноситься крапельним методом металевий електрод, що покриває скляну підкладку. Тонка плівка формується шляхом контрольованого випаровування розчинника.

4. Дослідження тонкої плівки: Якість отриманої тонкої плівки оцінюється за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Цей процес допомагає визначити безперервність осадженої плівки і якість інтерфейсів між плівкою і металевими електродами. ЕДХ аналіз використовується для визначення хімічного складу кожного шару. Осаджуючи другий металевий електрод поверх плівки, формується конденсатор. За допомогою імпедансної спектроскопії оцінюють властивості переносу заряду.

5. Аналіз даних.

Першим методом виготовлення тонких плівок на основі наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  був діелектрофорез. Цей метод полягає в маніпулюванні наночастинок за допомогою змінного електричного поля

При накладанні змінного електричного поля ( $f=10$  кГц і  $U=7$  В) між електродами, завдяки наявності градієнта електричного поля в колоїдному розчині, нанесеному на електроди, частинки діелектрика будуть витіснятися в область з більш сильним електричним полем, тобто в область між електродами (див. рис. 5.3 (a-d)). Товщину плівки можна регулювати або концентрацією частинок у колоїдному розчині, або тривалістю прикладання електричного поля.



**Рис. 5.3.** СЕМ-зображення тонких плівок, отриманих методом діелектрофорезу з колоїдних розчинів, що складаються з частинок розміром 15 нм (a-d) та близько 100 нм (e-f)

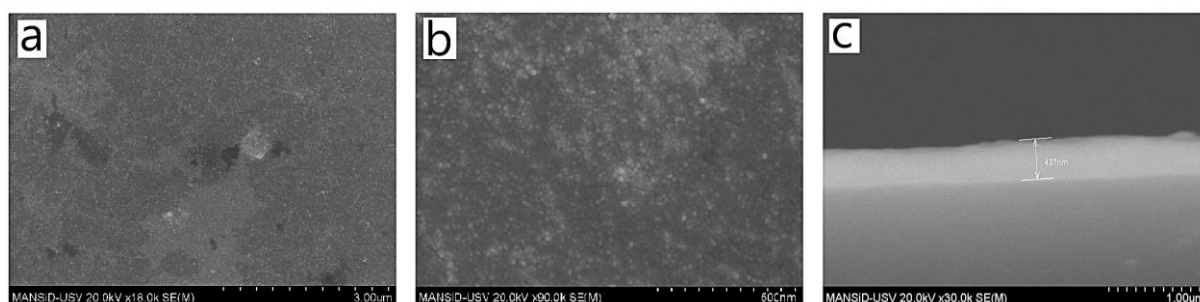
Тонкі плівки, отримані за допомогою цього методу, мають вищу якість і значно вищий ступінь упорядкування наночастинок порівняно з тими, що отримані методом крапельного лиття. Однак цей підхід має суттєвий недолік: він обмежений відносно невеликими суцільними поверхнями. Для усунення цих обмежень необхідні подальші дослідження для аналізу впливу основних параметрів, таких як концентрація, в'язкість розчинника, частота та амплітуда прикладеного електричного поля.

За допомогою діелектрофорезу були також осаджені плівки на основі більших нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  із середнім розміром 100 нм (див. рис. 5.3 e-f). Отримані плівки, мають деякі недоліки, такі як наявність пор. Це можна пояснити тим, що більші частинки важче організувати в електричному полі. Для вирішення цієї проблеми потрібні додаткові дослідження, де ключові параметри, такі як концентрація, в'язкість, розчинник і прикладене електричне поле, можуть відігравати вирішальну роль.

Для отримання тонких плівок з поверхнею в масштабі квадратних сантиметрів ми вдалися до методу крапельного нанесення[124].

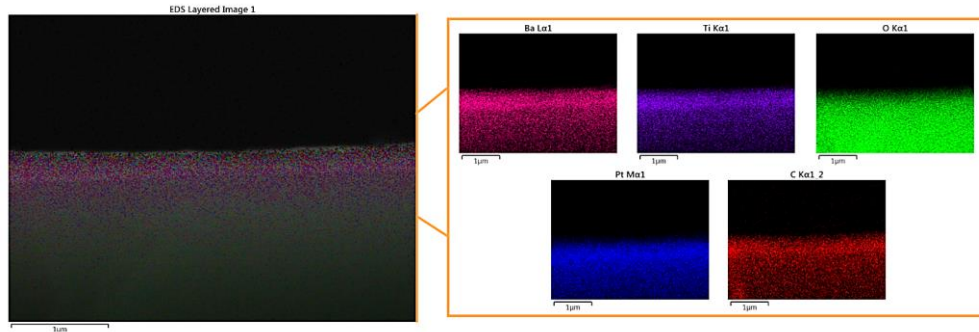
Етапи осадження тонких плівок виглядають наступним чином: Спочатку стабільне чорнило наносили краплями на скло з платиновим покриттям за кімнатної температури без жодного нагрівання системи. Потім відлитий розчин залишали до повного випаровування розчинника. Після чого, було досліджено якість отриманих плівок. Товщину плівок контролювали за об'ємом розчину, що прокапувався. Поверхня всіх покритих скляних підкладок була однаковою

Товщина першої підготовленої тонкої плівки становила приблизно 430 нм. Підготована плівка була рівномірною та без тріщин, докладніше див. на рис. 5.4. Після перевірки рівномірності плівок проведено елементний аналіз.



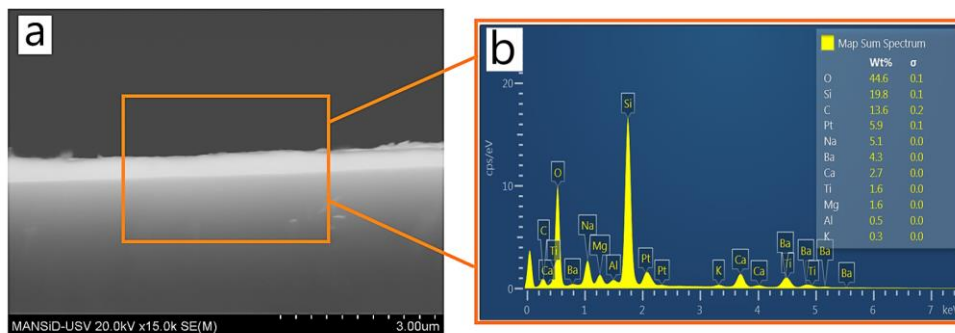
**Рис. 5.4.** СЕМ-зображення підготовленої тонкої плівки товщиною 430 нм: вигляд зверху (a) та (b) та поперечний переріз (c).

Елементний ЕДХ аналіз отриманих структур підтверджує природу кожного осадженого шару, вказуючи на присутність основних елементів з хімічної структури нанокубів титанату барію, а саме: Ва, Ті та О. Зокрема карбон з олеїнової кислоти теж був реєстрований.



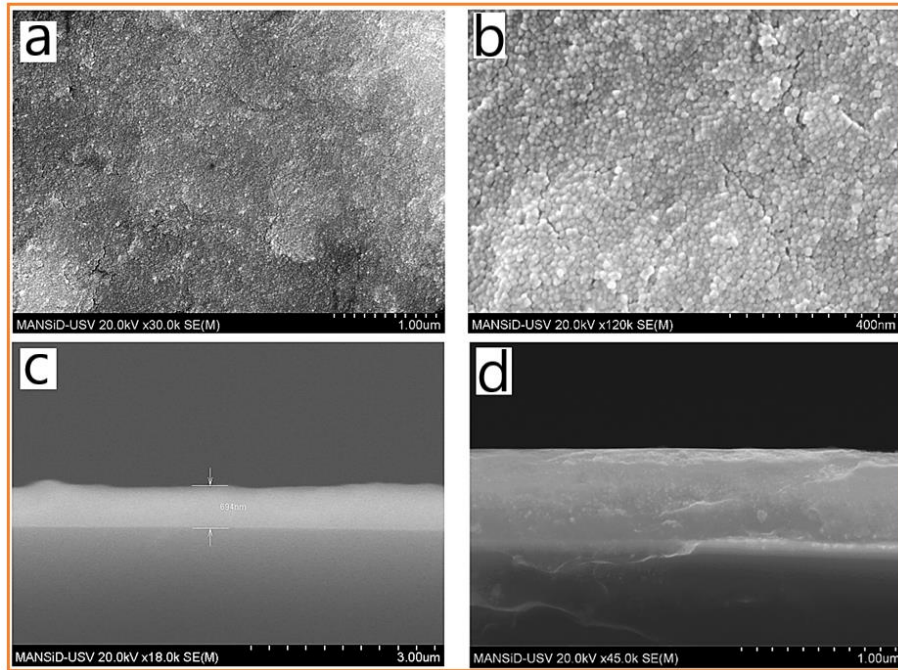
**Рис.5.5.** ЕДХ мапи плівки  $\text{BaTiO}_3$  товщиною 430 нм (у поперечному перерізі), нанесеного на скляну підкладку з Pt-покриттям.

Крім того, розподіл елементів у тонких плівках і в підкладці було перевірено за допомогою ЕДХ-аналізу.



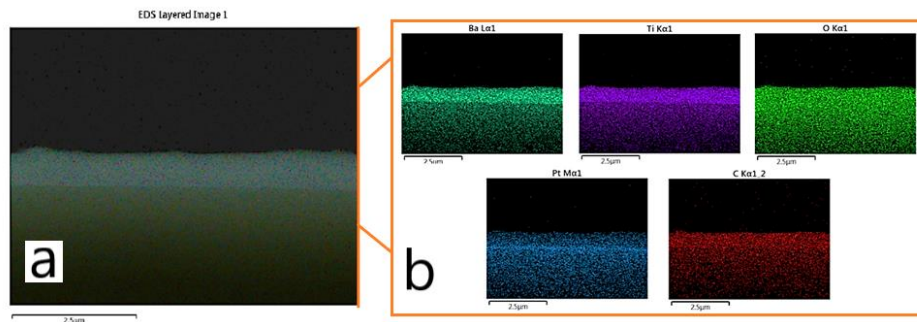
**Рис. 5.6.** Зображення поперечного перерізу плівки  $\text{BaTiO}_3$  товщиною 430 нм (а) та спектри ЕДХ з відсотковим вмістом елементів (б)

Наступна плівка на основі наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  була осаджена товщиною 700 нм. Якість плівки виявилася задовільною, оскільки не було виявлено жодної пори, див. деталі на рис. 5.7.



**Рис.5.7.** СЕМ-зображення: вид зверху (a) і (b) та поперечний переріз (c) і (d) плівки BaTiO<sub>3</sub>, отриманої товщиною близько 700 нм.

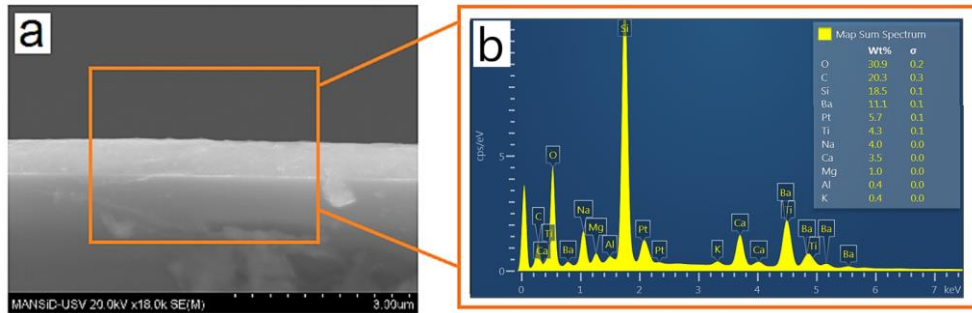
Проведення ЕДХ-аналізу показує рівномірний розподіл ключових елементів у плівці. ЕДХ мапи виявлених Ba, Ti та O повністю збігаються, що свідчить про рівномірне осадження та формування шару BaTiO<sub>3</sub>, див. рис. 5.8.



**Рис.5.8.** ЕДХ мапи плівки BaTiO<sub>3</sub> товщиною 700 нм (у поперечному перерізі), нанесеного на скляну підкладку з Pt-покриттям.

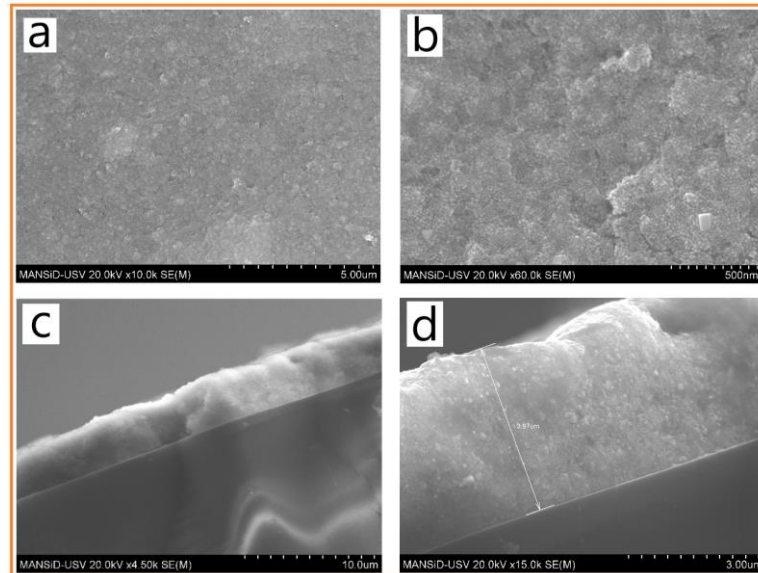
Спектр ЕДХ вказує на наявність основних елементів (Ba та Ti) у плівці. Крім того, були виявлені інші елементи з підкладки, подробиці див. на рисунку 5.9.





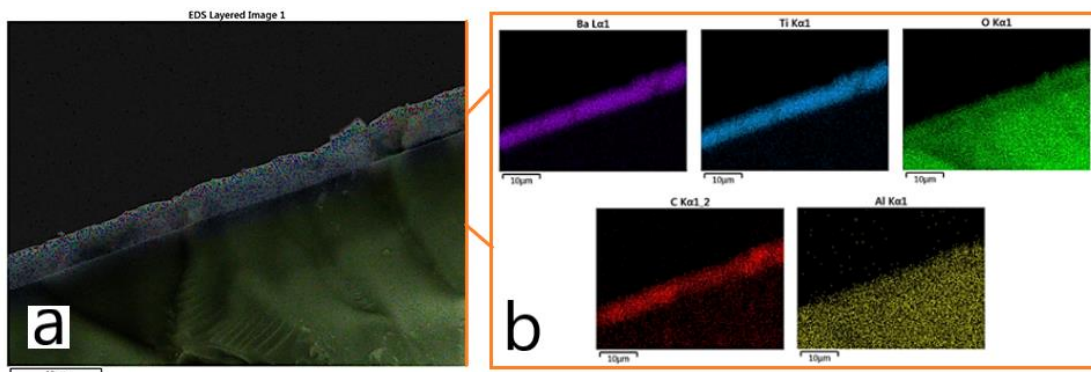
**Рис. 5.9.** Зображення поперечного перерізу плівки  $\text{BaTiO}_3$  товщиною 700 нм (а) та спектри ЕДХ з відсотковим вмістом елементів (b)

Остання плівка з цієї серії отримана товщиною 4000 нм. Плівку  $\text{BaTiO}_3$  досліджували аналогічно як і попередні зразки. Якість і товщину плівки визначали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. З верхнього виду зразка можна зробити висновок, що плівка є безперечною, проте можна було помітити легку нерівність. З перерізу було виявлено, що плівка в перерізі також є ціліною, зокрема визначено товщину 4000 нм, а також має незначні перепади по довщині, див. рис. 5.10.



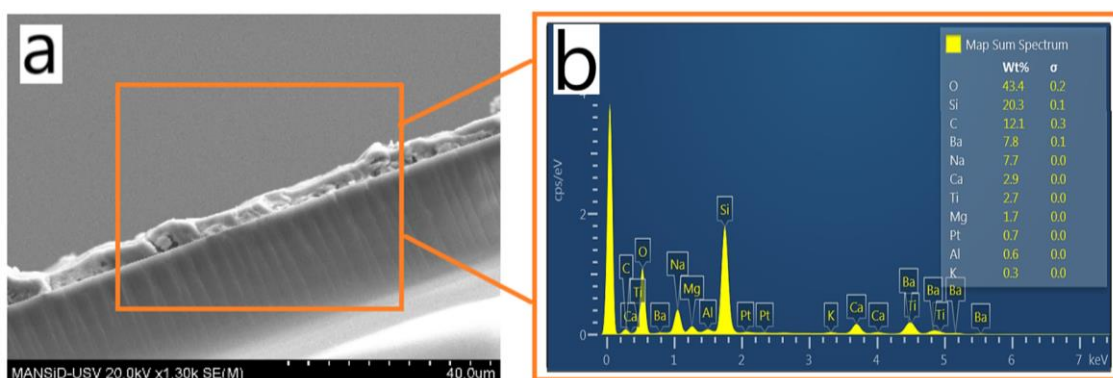
**Рис.5.10.** СЕМ-зображення: вид зверху (а) і (b) та поперечний переріз (c) і (d) плівки  $\text{BaTiO}_3$ , отриманої товщиною близько 4000 нм.

ЕДХ картина показує рівномірний розподіл елементів Ba, Ti, O у плівці, див. рис. 5.11.



**Рис.5.11.** ЕДХ мапи плівки  $\text{BaTiO}_3$  товщиною 4000 нм (у поперечному перерізі), нанесеного на скляну підкладку з Pt-покриттям.

Додаткові вимірювання методом ЕДХ були спрямовані на визначення вмісту елементів у тонкій плівці. Проаналізовані перерізи та ЕДХ спектри зображені на рисунку 5.12.



**Рис. 5.12.** Зображення поперечного перерізу плівки  $\text{BaTiO}_3$  товщиною 4000 нм (а) та спектри ЕДХ з відсотковим вмістом елементів (б)

У підсумку, було успішно підготовано три серії тонких плівок з товщинами 430, 700 і 4000 нм за допомогою методу крапельного нанесення. Отримані плівки в основному є однорідними та цілісними. Товщина плівок контролювалася об'ємом розчинів. Аналіз ЕДХ показав розподіл елементів і їх відсотковий вміст у зразках.

Продовжуючи дослідження. За допомогою методу крапельного нанесення ми змогли організувати численні тонкі плівки з контрольованою товщиною на основі більших наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , що мають гранеусічених кубів розміром порядку 100 нм. Товщину плівок контролювали шляхом регулювання об'єму розчину, що наносився на підкладку.



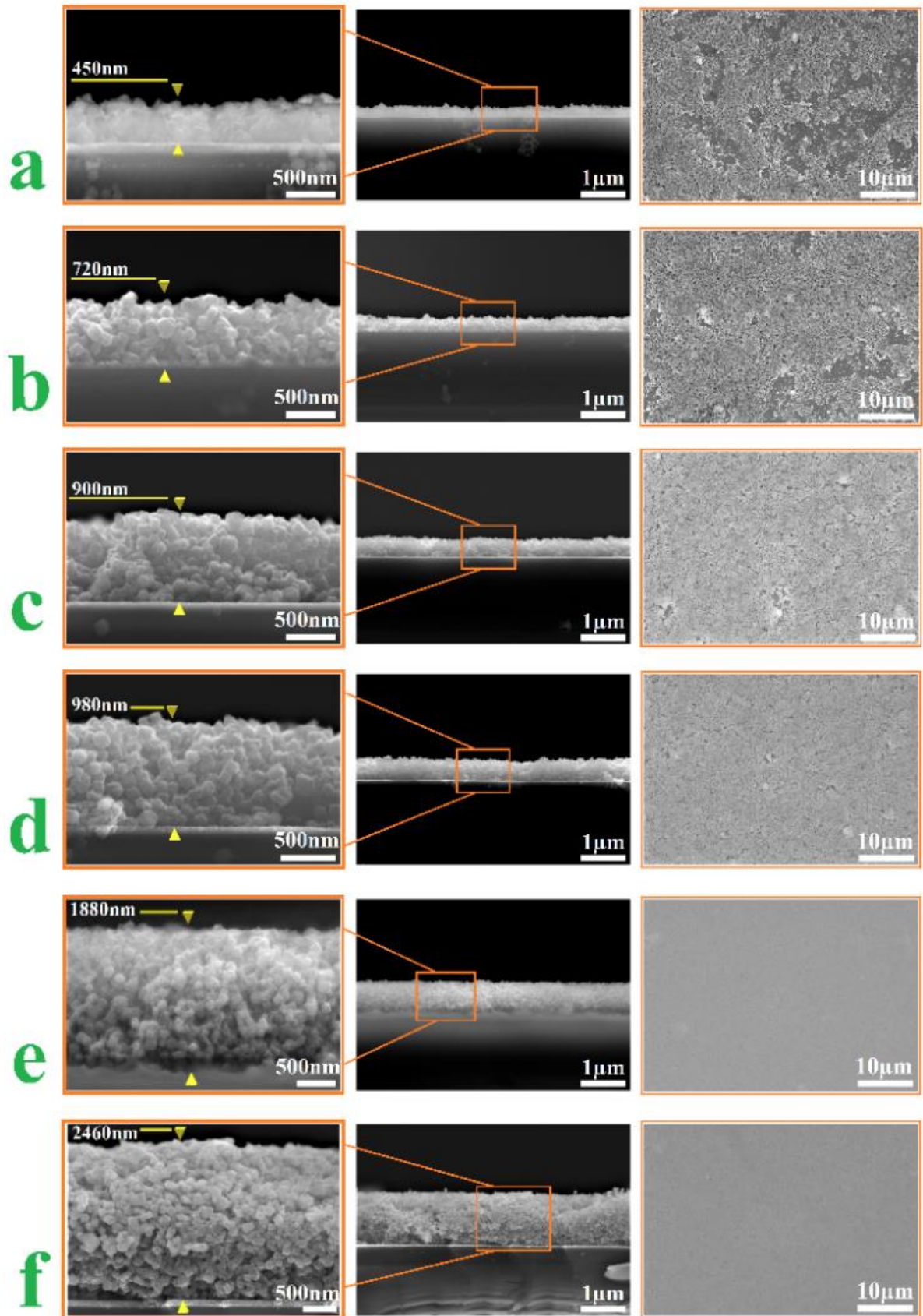
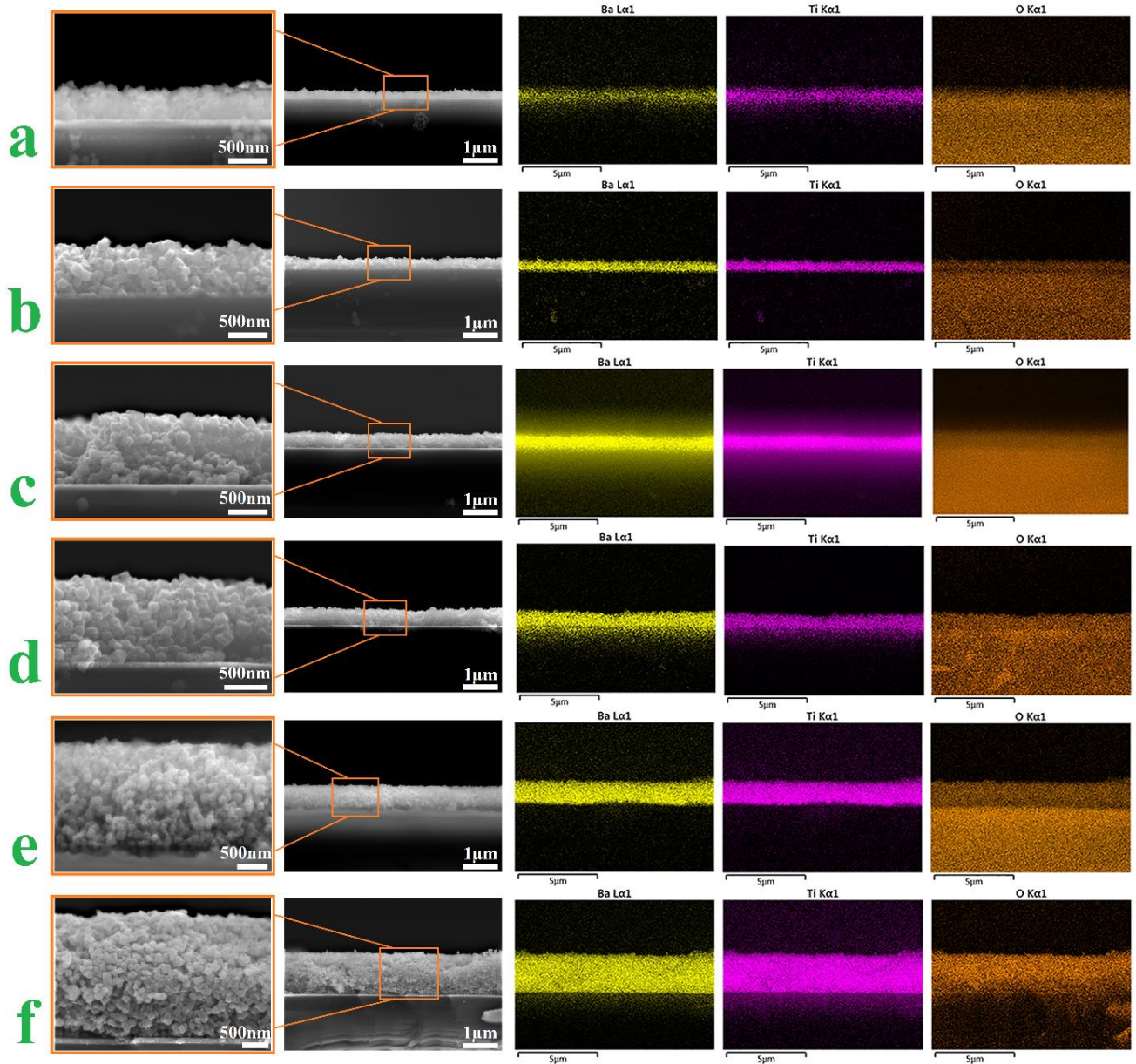


Рис. 5.13. SEM - Поперечний переріз та SEM-зображення зверху осаджених тонких плівок BaTiO<sub>3</sub> різної товщини.

SEM зображення поперечних розрізів, представлені на рисунку 5.13 (a-f), показують, що товщина отриманих тонких плівок коливалася від 450 нм до 2460 нм в залежності від об'єму нанесеного колоїдного розчину  $\text{BaTiO}_3$  (від 40  $\mu\text{l}$  до 260  $\mu\text{l}$ ), зі збереженням постійної концентрації наночастинок на рівні 35 мг/мл.



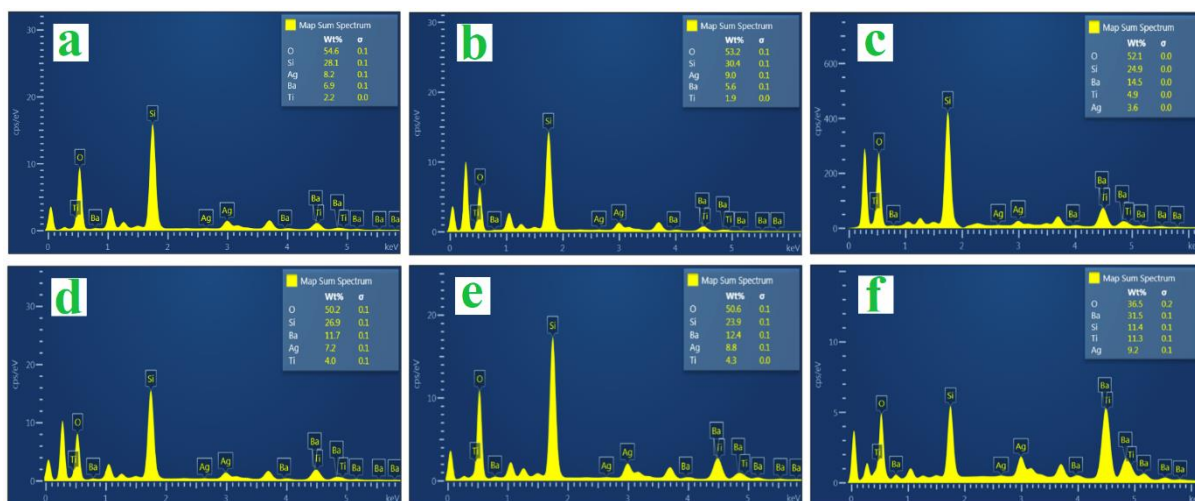
**Рис. 4.14.** Поперечні SEM зображення та ЕДХ розподіл елементів тонких плівок на основі нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  різної товщини, (a) - 450 нм, (b) - 720 нм, (c) - 900 нм, (d) - 980 нм, (e) - 1880 нм та (f) - 2460 нм.

Однак зміна товщини плівки шляхом підбору об'єму нанесеного розчину призвела до утворення пористих плівок, які видно на зображеннях з верхнього виду на рисунку 5.13 (a-d), де можна помітити утворення пор. Це може бути



пояснено недостатньою кількістю частинок в розчині для повного покриття поверхні при заданому об'ємі розчину.

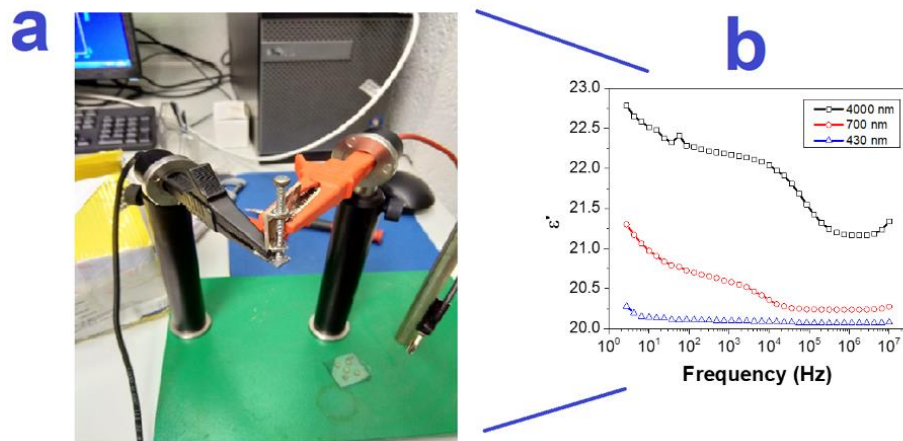
Для визначення оптимального об'єму розчину, необхідного для утворення неперервних плівок, було проведено додаткові дослідження. Наші результати показують, що для досягнення неперервної формації плівки необхідний мінімальний об'єм розчину 180  $\mu\text{l}$ , щоб отримати якісні плівки як показано на рисунку 5.13 (e-f). Крім того, ЕДХ елементний аналіз поперечного розрізу тонких плівок підтвердив рівномірне осадження нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$ . А також, мапи ЕДХ та спектри ЕДХ надали додаткові докази наявності  $\text{BaTiO}_3$  на підкладці, як показано на рисунках 5.14 і 5.15.



**Рис. 5.15.** ЕДХ спектри осаджених тонких плівок із товщиною (a) - 450 нм, (b) - 720 нм, (c) - 900 нм, (d) - 980 нм, (e) - 1880 нм та (f) - 2460 нм. Відсотковий вміст було визначено для основних елементів: Ba та Ti з  $\text{BaTiO}_3$ , O - з  $\text{BaTiO}_3$  та скла, Si - зі скла та Ag - з поверхні скляної підкладки.

### 5.1.3. Виготовлення та опис конденсаторів на основі нанокристалів $\text{BaTiO}_3$

Виготовлення конденсаторів було проведено на основі розробленої раніше методології виготовлення тонких плівок. Спочатку були отримані конденсатори на основі кубів  $\text{BaTiO}_3$  з розміром 15 нм. Конденсатори були виготовлені наступним чином: на металізоване скло методом капельного нанесення були осаджені тонкі плівки, а потім срібні верхні електроди були осаджені методом напилення.

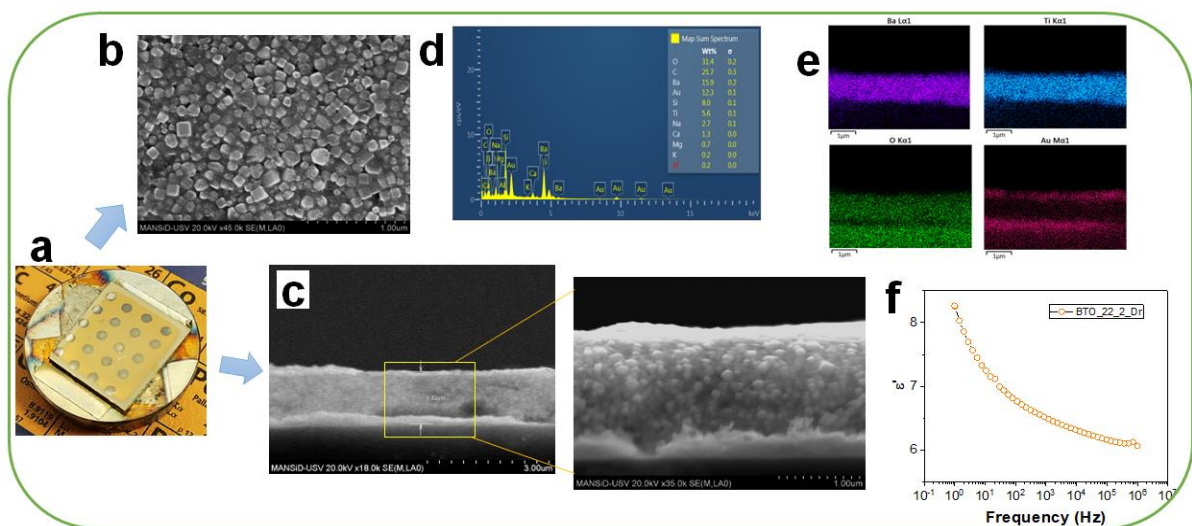


**Рис. 5.16.** Експериментальна установка (а) та вимірна діелектрична проникність конденсаторів на основі ВаТіО<sub>3</sub> (b)

Конденсатори з товщиною 430, 700 та 4000 нм мають діелектричну проникність від 20 до 23 в залежності від товщини плівки та прикладеної частоти. Як можна побачити, діелектрична проникність конденсаторів на основі ВаТіО<sub>3</sub> з розміром 15 нм є відносно низькою.

Далі були виготовлені конденсатори на основі нанокристалів ВаТіО<sub>3</sub> з гранеусіченою кубічною морфологією та розміром 100 нм. Виготовлення першої серії конденсаторів було проведено за допомогою осадження тонкої плівки на металізоване скло методом капельного нанесення та підігрівом до 100 °С з метою повного випаровування розчинників. Після отримання плівки верхні електроди були осаджені методом розпилення, див. Рис. 5.17а.

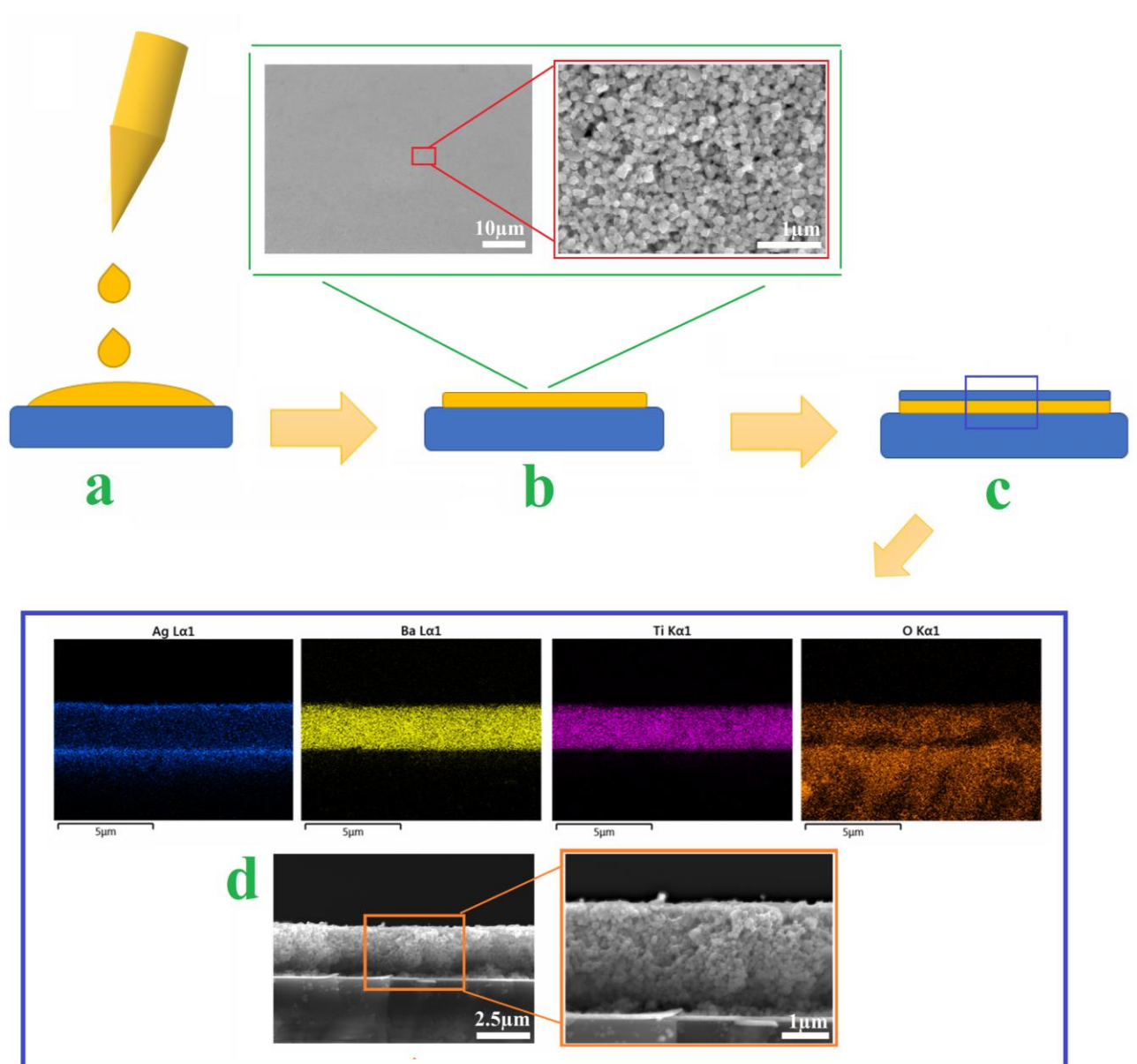
Потім якість плівки перевіряли зверху і в поперечному розрізі за допомогою СЕМ. Як ми бачимо на Рисунку 5.17 б, плівка має маленькі нанопори. Та ж сама ситуація спостерігається в поперечному розрізі, див. Рис. 5.17с. З поперечного розрізу також визначили товщину плівки, яка становить 1,3 мкм. За допомогою ЕДХ-аналізу було знайдено розподіл елементів у конденсаторі, де елементи Ва, Ті та О рівномірно розподілені в плівці. Верхні та нижні електроди пристрою також було знайдено, див. Рис. 5.17е. І, також, була визначена діелектрична проникність конденсатора на основі гранеусічених кубів ВаТіО<sub>3</sub>, де значення діелектричної проникності змінюється від 6 до 8 в діапазоні частот від 1 Гц до 1 МГц, див. рис. 5.17ф.



**Рис. 5.17.** Виготовлення конденсатора на основі наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , де (a) - отримані конденсатори, (b) - СЕМ зображення тонкої плівки, (c) - СЕМ поперечного перерізу плівки, (d) та (e) - ЕДХ елементні спектри та мапи, (f) – графік діелектричної проникності конденсатора

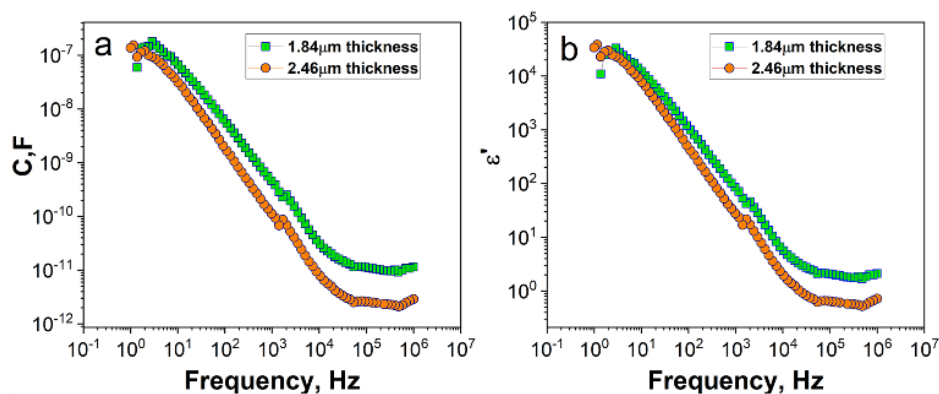
Отримані результати щодо діелектричної константи конденсатора значно менші порівняно зі значеннями, вимірними на планці. Це можна пояснити утворенням пор в системі під час примусового випаровування розчинників. Тому було вирішено уникати будь-якого процесу підігріву для випаровування надлишку розчинників у поточній системі.

Після визначення оптимальних умов для виготовлення тонких плівок і виготовлення конденсаторів на основі  $\text{BaTiO}_3$  покрокові етапи отримання наступних конденсаторів показано на рисунку 5.18. Плівку напесено на металізоване скло методом капельного нанесення. Верхні-електроди були нанесені на плівку для створення плоских конденсаторів, після чого було виміряно ємність та діелектричну константу приладу.

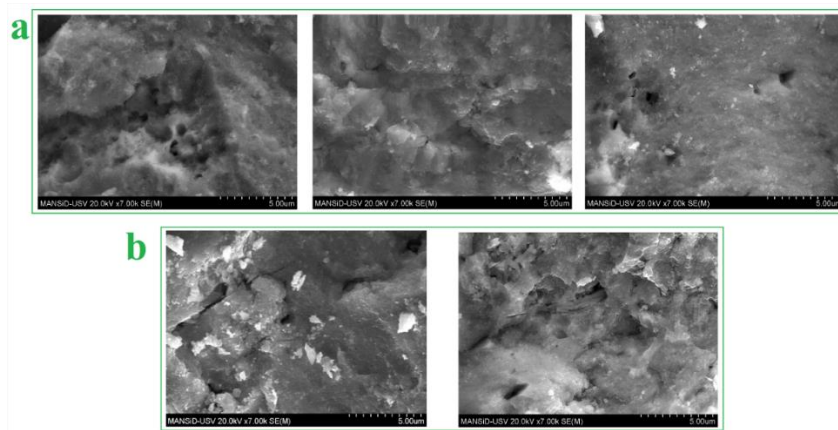


**Рис. 5.18.** Ілюстрація виготовлення конденсатора. (а) - крапельне нанесення розчину  $\text{BaTiO}_3$ ; (b) - ілюстрація формування тонких плівок  $\text{BaTiO}_3$  та СЕМ зображення зверху однієї з отриманих тонких плівок; (с) - ілюстрація повного конденсатора з осадженим срібним верхнім електродом; (d) - СЕМ зображення поперечного перерізу конденсатора товщиною порядку 2,5 мкм та з ЕДХ мапою конденсатора на основі  $\text{BaTiO}_3$ , на якій чітко видно срібні верхній і нижній електроди, а також Ba, Ti та O з нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$ .

Отримані значення ємності та діелектричної проникливості для конденсаторів з товщиною приблизно 1,84 мкм та 2,46 мкм виявилися схожими, і спостерігаються лише незначні відмінності, див. Рис. 5.19. Значення ємності коливаються від 0,2 мкФ до 1 пФ від 1 Гц до 1 МГц. Зазначимо, що тонкі плівки мали діелектричну проникливість 38000, що можна пояснити двома факторами: частковою поляризацією електродів при низьких частотах і вищою щільністю тонкої плівки порівняно з об'ємною таблеткою (див. розділ 3), що підтверджується наявністю пор в об'ємному зразку (див. рис. 5.20).



**Рис. 5.19.** Ємність і діелектрична проникність виготовлених конденсаторів товщиною приблизно 1,84 мкм і 2,46 мкм в залежності від частоти

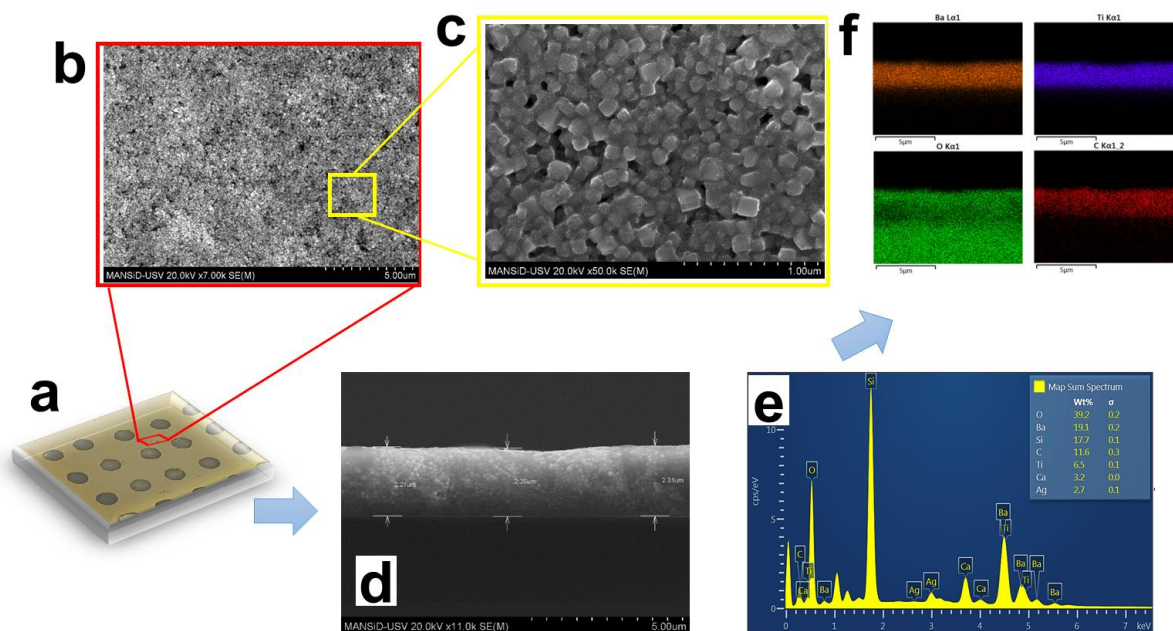


**Рис. 5. 20.** СЕМ-зображення таблетки ВаТіО<sub>3</sub>, на якому видно пори як на поверхні (а), так і зсередини (b).

Наступні плівки були виготовлені з полімером СБС у колоїдному розчині для перевірки можливості покращення якості конденсатора. Нанесення кубоїдальних наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> виконувалося крапельним нанесенням на скло покрите сріблом. Після цього на повністю висушену плівку були нанесені верхні електроди.

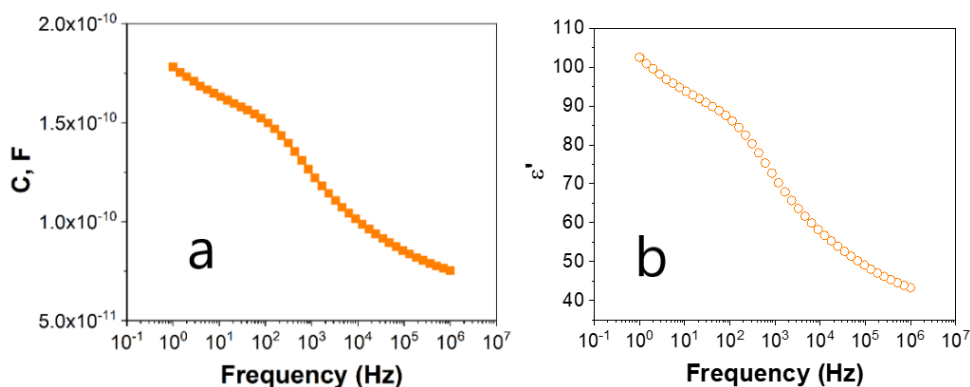


В якості матеріалу для верхніх електродів було використано срібло. Отримані конденсатори мали вигляд, див. Рис. 5.21а.



**Рис. 5.21.** (а) – зображення отриманих конденсаторів, (b і c) - СЕМ зображення тонкої плівки зверху, (d) СЕМ поперечного перерізу плівки, (е і f) - ЕДХ елементні спектри і мапи.

Після виготовлення пристрою були вивчені його властивості. Верхню поверхню плівки досліджували за допомогою СЕМ аналізу і виявили, що на поверхні присутні нанопори, див. рис. 5.21b-c. Також була досліджено секцію поперечного перерізу плівки, звідки можна зробити висновок, що плівка є рівномірною, добре нанесеною з високою щільністю та товщиною 2,3 мкм, див. рис. 5.21d.

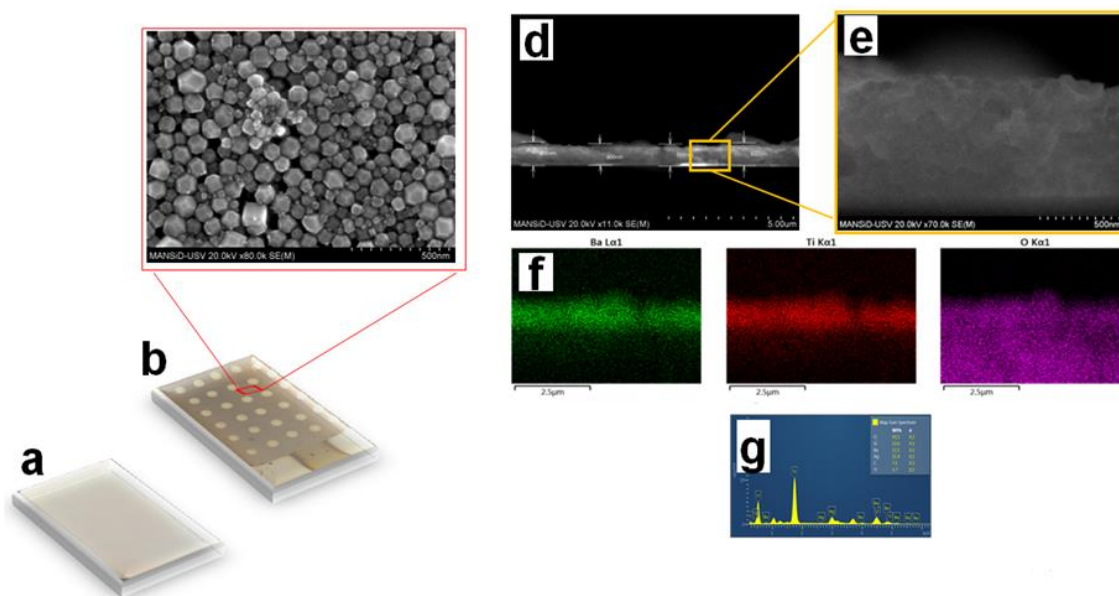


**Рис.5.22** Ємність (а) і діелектрична проникність (b) конденсатора на основі нанокубів BaTiO<sub>3</sub> з усіченими кряями.



Елементи бар'ї титанату однорїдно розподїленї в усїй плївцї, див. Рис. 5.21f. ЕДХ аналіз надає деталї спектра елементїв з ваговим співвідношенням елементїв, як показано на Рисунку 5.21e. Ємнїсть виявляється приблизно на рївнї  $0,7-1,7 \times 10^{-10}$  Ф, а діелектрична проникливїсть перебуває в діапазонї від 40 до 100, що є промїжним результатом порївняно з конденсатором без термообробки або полімерного наповнювача. Деталї щодо діелектричної проникливостї та ємностї пристрою показанї на рис. 5.22 (a-b).

За допомогою найбільш оптимальних методїв (без нагрївання та полімеру) був виготовлений конденсатор на основї наночастинок з морфологїєю обрїзаного ромбїчного додекаедра. Отриманї пристрої показанї на рис. 5.23.

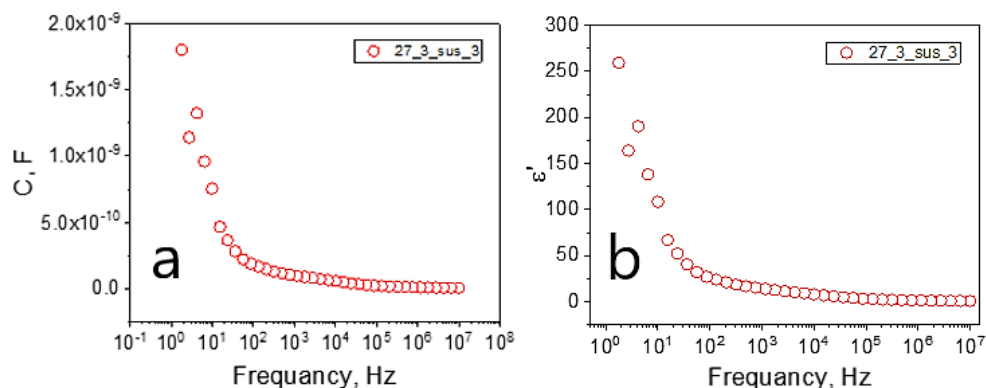


**Рис. 5.23.** Виготовлення конденсатора на основї усїченого ромбїчного додекаедра  $\text{BaTiO}_3$ , де (a і b) - отриманї плївка і конденсатори, (c) - зображення тонкої плївки, (d-e) - зображення поперечного перерїзу плївки, (f і g) - ЕДХ елементнї мапи і спектри

Аналіз поверхнї плївки показує, що наночастинки однорїдно розподїленї, проте деякї пори були виявленї, див. рис. 5.23.c. Поперечний розрїз плївки також був проаналізований. З перерїзу можна зробити висновок, що плївка має високу якїсть і товщина становить приблизно 900 нм, див. Рис. 5.23.d-e. Також були

отримані ЕДХ мапи елементів та спектр. Елементи Ва, Ті та О однорідно розподілені в плівці, див. рис. 5.23f.

За допомогою імпедансної спектроскопії були виміряні ємність та діелектрична проникливість пристрою, див. рис. 5.24. h-i. Розраховане значення ємності становить приблизно 2 нФ при товщині 900 нм, а діелектрична проникливість коливається від 25 до 250 як функція частоти.



**Рис.5.24.** Ємність (a) та діелектрична проникність (b) конденсатора на основі наночастинок усіченого ромбічного додекаедра  $\text{BaTiO}_3$

## 5.2. Інтеграція наноматеріалів типу шпінелі $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ в електронні пристрої

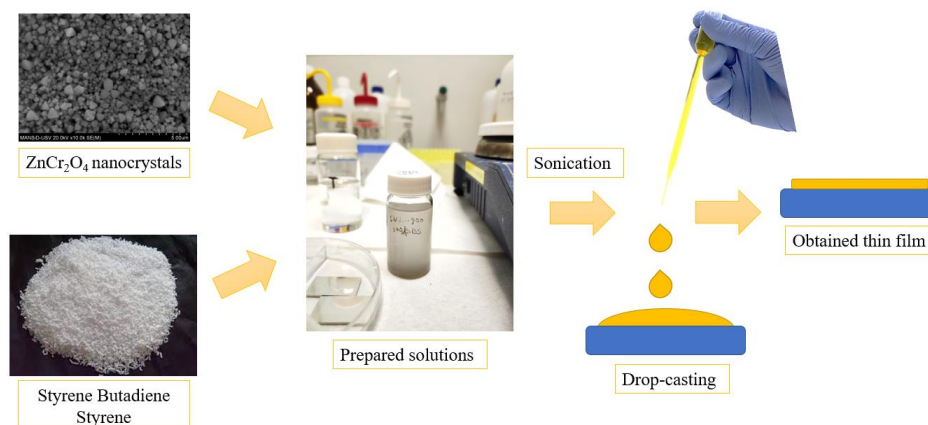
### 5.2.1. Приготування суспензій наночастинок $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ для осадження тонких плівок

Нанопорошки  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  диспергували у толуен (чистота 99,5%), в якому розчинено невелику кількість (0,45 мг/мл) еластомеру бутадієн-стиролу (СБС) від Merck. Суспензію обробляли ультразвуком для забезпечення належного розподілу наночастинок. Після ультразвукової обробки суспензію залишали нерухомо протягом 15 хвилин, щоб дати найбільшим частинкам осісти.

Сформований супернатант використано для нанесення тонкої плівки методом краплинного нанесення[190]. Толуеновий розчин СБС було використано з кількох причин. По-перше, випаровування толуену відбувається досить повільно, щоб мінімізувати кількість тріщин у тонкій плівці. Крім того, СБС має комплементарний ефект у мінімізації кількості тріщин, оскільки це еластомер,

який мінімізує напругу під час формування плівок, тим самим покращуючи їх якість.

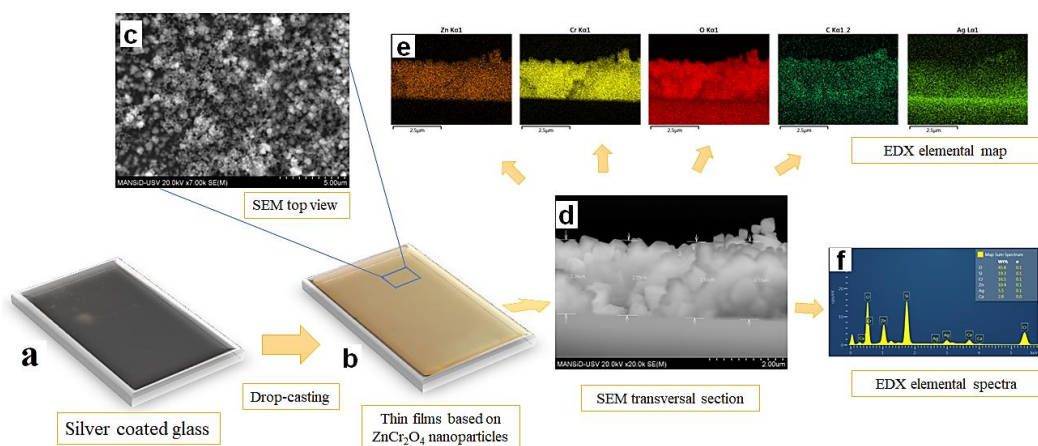
Нанесення наночастинок  $ZnCr_2O_4$  з суспензії відбувалося на скляну підкладку покритою сріблом. Приготовлену тонку плівку залишали висихати в умовах навколишнього середовища і використовували для подальшого виготовлення пристроїв, як показано на рис. 5.25.



**Рис.5.25.** Схематична ілюстрація процесу приготування суспензій наночастинок  $ZnCr_2O_4$  для осадження тонких плівок

### 5.2.2. Отримання та опис тонких плівок на основі наночастинок $ZnCr_2O_4$

Виготовлення тонких плівок відбувалося методом крапельного нанесення. Нанесення наночастинок  $ZnCr_2O_4$  з суспензії відбувалося безпосередньо на скляній підкладці. Розчин  $ZnCr_2O_4$  з СБС був підготовлений на основі нанокристалів, виготовлених після 11 годин при  $900^\circ C$ . Підготовлений розчин нанесено на поверхню підкладки і залишено випаровуватися до утворення тонкої плівки. Приготовану тонку плівку висушили за навколишніх умов і проаналізували за допомогою СЕМ та ЕДХ, деталі можна побачити на рис. 5.26.



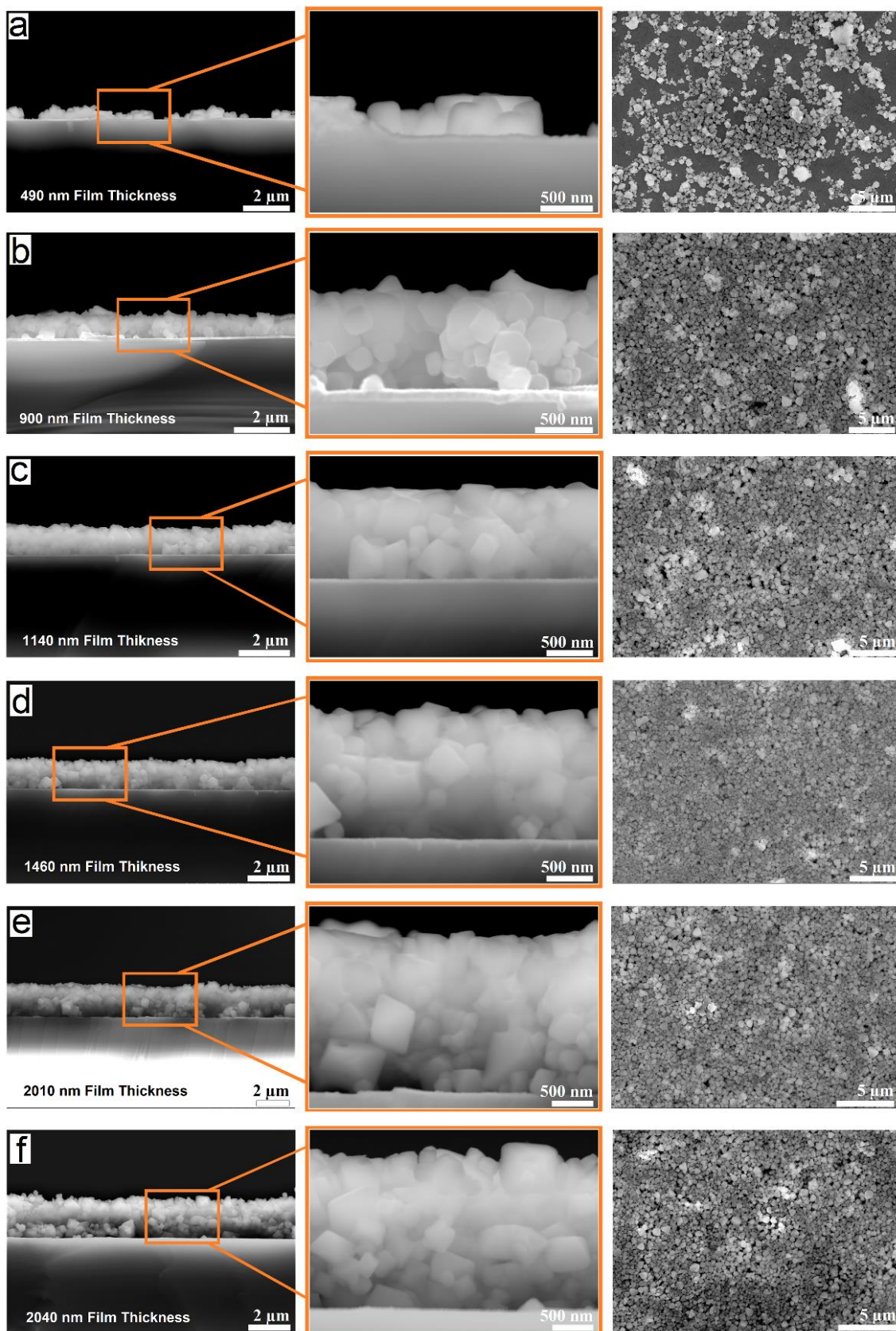
**Рис.5.26.** Виготовлення тонких плівок на основі наночастинок  $ZnCr_2O_4$ .

Аналіз поверхні плівки свідчить, що нанокристали  $ZnCr_2O_4$  однорідно розподілені в СБС, див. рис. 5.26с. Аналіз поперечного перерізу методом ЕДХ підтверджує, що нанокристали однорідно розподілені в СБС по всій плівці, як це показують мапи елементів, зображені на рисунку 5.26е. Чотири основні елементи - Zn, Cr, O з  $ZnCr_2O_4$  та C з СБС - виявлені у всій плівці. Товщина плівки становить близько 2 мкм, див. рис. 5.26d. Були також зібрані ЕДХ спектри елементів, див. рис. 5.26f.

Подібні результати було отримано для декількох плівок різної товщини. Як вже обговорювалося раніше, для виготовлення тонких плівок на основі наночастинок був використаний зразок, відпалений при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 11 годин. Структури тонких плівок були виготовлені шляхом розподілу наночастинок цинкового хроміту в розчин СБС з концентрацією в толуені  $0,1\text{ мг/мл}$ , і отриману суміш ультразвуково оброблювали протягом 10 хвилин для забезпечення рівномірного розподілу наночастинок.

Після того, як нанокристали  $ZnCr_2O_4$  були розподілені в розчині СБС, розчин залишали нерухомо протягом 15 хвилин, щоб найбільші наночастинок осіли. Після відстоювання збирали супернатант, та осаджували тонкі плівки. Товщина плівок змінювалася залежно від об'єму розчину, нанесеного на поверхню підкладки, від 25 до 150 мкл, відповідно[190]. Ця процедура дозволила виготовити плівки на основі наночастинок  $ZnCr_2O_4$  з різною товщиною від  $0,5$  до  $2\text{ мкм}$  (Рис. 5.27).



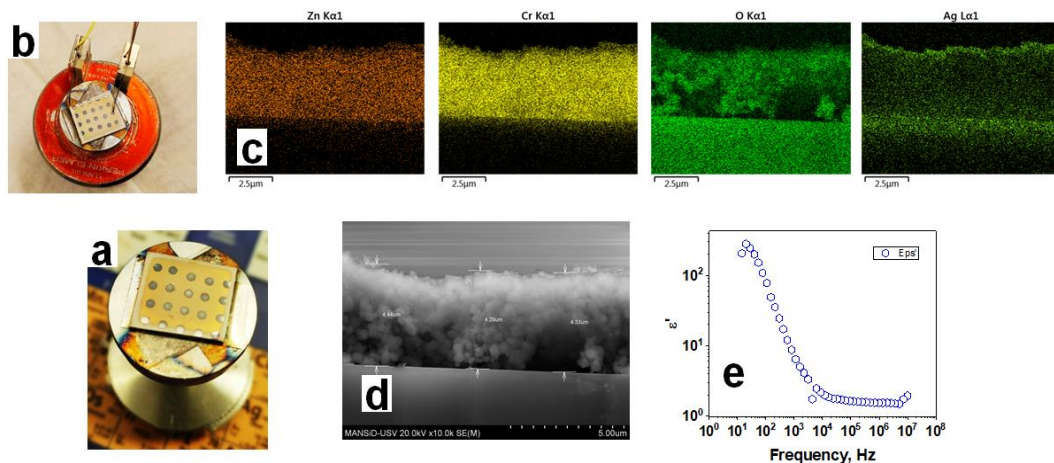


**Рис. 5.27.** Поперечні СЕМ зображення тонких плівок наночастинок ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> з різною товщиною та вигляд зверху відповідно.

Як видно з СЕМ-зображень з верхнього та поперечного перерізу плівки з товщиною 490 нм, отриманої з об'єму розчину 25 мкл, плівка була нерівномірною і містила порожнини (Рис. 5.27а). Це свідчить про те, що об'єм 25 мкл розчину недостатній для утворення неперервної плівки. Як видно з рисю 5.27b-f, зі збільшенням об'єму розчину до 50, 75, 100, 125 і 150 мкл, якість плівок вдосконалювалася значно, хоча в усіх плівках, виготовлених цим методом, все ще спостерігалася незначна пористість. Це свідчило про те, що потрібна була більша концентрація СБС в розчині для рівномірного заповнення пор полімером. Тому була підготовлена суспензія наночастинок цинкового хроміту з концентрацією СБС приблизно 0,45 мг/мл, щоб отримати якісні тонкі плівки на основі наночастинок  $ZnCr_2O_4$ . [190]

### 5.2.3. Виготовлення та опис конденсаторів на основі нанокристалів $ZnCr_2O_4$

Тонкі плівки на основі нанокристалів  $ZnCr_2O_4$ , в якості діелектричного матеріалу, були використані для виготовлення конденсатора. Спершу виготовлені пристрої були підготовлені для вимірювань діелектричних характеристик. Один із засобів для вивчення діелектричної проникливості ілюстрований на рис. 5.28 (a-b).

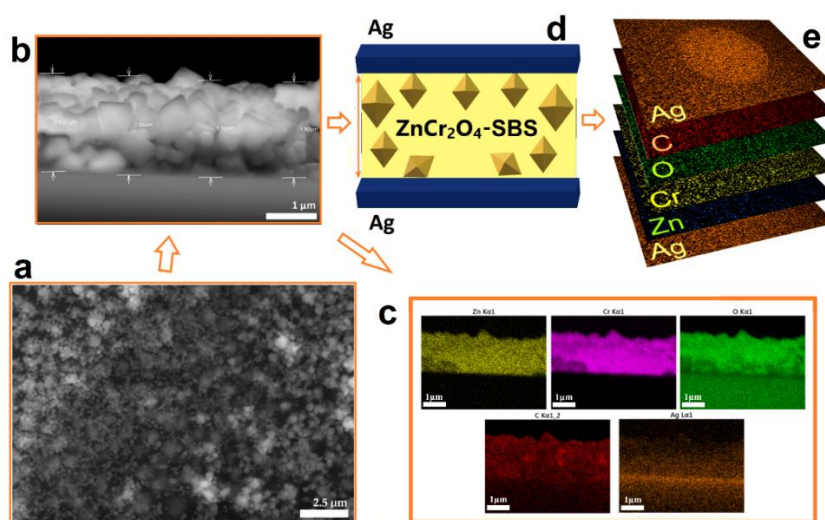


**Рис. 5.28.** Виготовлення конденсатора на основі НЧ  $ZnCr_2O_4$ , де (a) - отримані конденсатори, (b) - установка для вимірювань, (c) - ЕДХ мапи конденсатора, (d) СЕМ поперечного перерізу та (e) - діелектрична стала конденсатора

Для раціональної оцінки діелектричної проникливості плівки важливо знати її товщину. Тому товщину було визначено за допомогою СЕМ, де вона становить

приблизно 4,3 мкм. Перша серія конденсаторів піддавалася нагріванню до 100 °С, щоб допомогти системі випарити надлишок розчинника.

Елементний аналіз конденсатора також був проведений. Цинк, хром і кисень рівномірно розподілені в плівці. Верхні та нижні електроди з срібла також видно, див. Рис. 5.28с. З поперечного розрізу SEM також було виявлено, що щільність цього конденсатора низька, і це також пояснює, чому діелектрична константа низька, оскільки пори повітря сильно зменшують діелектричну проникливість конденсатора. Природа пор виникає в результаті теплової обробки перших пристроїв, ймовірно, надлишок толуену спричинив формування пор.

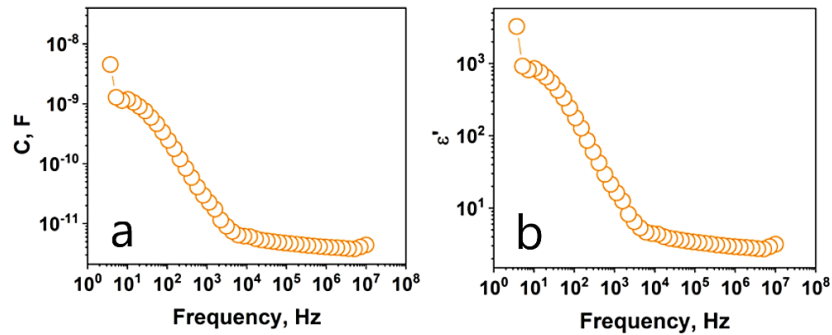


**Рис. 5.29.** SEM зображення тонкої плівки  $ZnCr_2O_4$  - СБС зверху (а); SEM зображення поперечного перерізу (b), ЕДХ елементна мапа поперечного перерізу (с), ілюстрація виготовленого конденсатора (d), ЕДХ елементна мапа конденсатора (e).

Наступна серія конденсаторів була виготовлена без нагрівання системи. Як повідомлялося раніше, тонкоплівкові структури наночастинок  $ZnCr_2O_4$  були осаджені на скляні підкладки, покриті сріблом, і згодом включені в якості діелектричного шару в конденсатори. Розчин  $ZnCr_2O_4$ -СБС готували з використанням нанопорошків шпінелі, відпалених при 900 °С на повітрі протягом 11 годин. Розчин наносили на підкладку крапельним методом з наступним випаровуванням розчинника і формуванням тонкоплівкових структур. Зображення SEM плівки  $ZnCr_2O_4$ -СБС зверху свідчить про те, що наночастинок були



рівномірно інкапсульовані в СБС полімер (рис. 5.29а). Аналіз поперечного перерізу (рис. 5.29b) показав, що плівка має товщину приблизно 2 мкм, значення якої було використано для розрахунку діелектричної проникності конденсатора[190].



**Рис. 5.30.** Графік залежності ємності конденсатора (а) і діелектричної проникності (b).

Додатково, ЕДХ аналіз підтвердив наявність елементів Zn, Cr та O з  $ZnCr_2O_4$ , та C з СБС, які були рівномірно розподілені по всій плівці. Як видно на рисунку 5.29с, нижній електрод також був чітко видимим. Після створення тонких плівок на основі наночастинок, верхні електроди були нанесені методом пульверизації (рис. 5.29d). З ціллю дослідити елементний склад конденсатора, був проведений аналіз ЕДХ. Шарові карти елементного складу планарних конденсаторів представлені на Рисунку 5.29е та ілюструють розподіл елементів по різних шарах пристрою.

Вимірювання ємності та діелектричної проникливості конденсаторів проводилися в діапазоні частот від  $\nu=1$  Гц до  $\nu=10$  МГц. Значення ємності пристрою виявилися змінними від  $10^{-11}$  Ф на високих частотах до  $10^{-9}$  Ф на низьких частотах (Рис. 5.30а), тоді як його діелектрична проникливість зменшувалася з приблизно  $\epsilon=1000$  на низьких частотах до  $\epsilon=5$  на частоті  $\nu=10^4$  Гц, досягаючи при цьому плато в діапазоні високих частот (Рис. 5.30b).[190]

На високих частотах значення діелектричної проникливості тонких плівок впливають процеси поляризації [205, 206]. Зокрема, на нижчих частотах диполі віддають перевагу вирівнюватися з коливаючим електричним полем, але коли частота збільшується, стає складніше для диполів швидко вирівнюватися з

полярністю електричного поля. На нижчих частотах діелектрична відповідь зразка визначається поляризацією заряду в просторі через накопичення зарядів на межах між наночастинками та еластомером СБС, що призводить до вищих значень діелектричної проникливості. Початок спостереженого діелектричного розсіювання Дебая для діелектричної проникливості конденсатора на основі  $ZnCr_2O_4$ -СБС можна тимчасово пояснити за теорією Купа, яка базується на моделі Максвелла-Вагнера. [207, 208]

### 5.3. Висновки до розділу 5

1. Для обох типів наноматеріалів, перовскіту та шпінелі, було оптимізовано протоколи отримання колоїдних розчинів та суспензій, що використовуються при виготовленні тонких плівок. Тонкі плівки товщиною від 400 нм до 4300 нм були осаджені методом крапельного нанесення для обох типів матеріалів. Якість поверхні плівок, інтерфейсів та елементний склад досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії та ЕДХ-аналізу.

2. В результаті було виготовлено серію тонкоплівкових конденсаторів на основі наночастинок  $BaTiO_3$  та  $ZnCr_2O_4$ , які продемонстрували їхній потенціал для різних технологічних застосувань. Конденсатори були виготовлені шляхом нанесення металевих електродів з обох боків діелектричних плівок. Діелектричні вимірювання конденсаторів були проведені в широкому діапазоні частот (1 Гц - 10 МГц), виявивши залежність діелектричної проникності від частоти з найбільшим значеннями до 1000 для  $ZnCr_2O_4$  та 38 000 для  $BaTiO_3$ .

3. Ефективність конденсаторів була додатково досліджена за допомогою аналізу діелектричної спектроскопії, в результаті чого були отримані наступні значення ємності: 1 нФ для конденсаторів на основі наночастинок  $ZnCr_2O_4$ , 200 нФ для конденсаторів на основі гранеусічених кубічних  $BaTiO_3$  наночастинок та 2 нФ для конденсаторів на основі усічених ромбододекаедричних  $BaTiO_3$  наночастинок. Таким чином, ця робота надає цінну інформацію про синтез, характеристику та потенційне застосування наноструктурованих матеріалів у мікро- та нанорозмірних конденсаторах.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У дисертації представлено комплексне дослідження, яке зосереджене на отриманні, функціоналізації та інтеграції нанорозмірних діелектричних матеріалів у конденсатори. Протягом останнього десятиліття спостерігається підвищений інтерес наукової спільноти до варіювання властивостей під впливом морфології та навіть граней нанометричних частинок. Ця тенденція зумовлена перспективою налаштування властивостей наноматеріалів шляхом контролю їх розмірів та формою. Мотивовані цим науковим напрямком, дослідження в даній дисертації зосереджене на адаптацію морфології наночастинок та оцінці її впливу на діелектричні властивості. Згодом дослідження заглиблюється в розробку та інтеграцію цих матеріалів у пристрої.

За допомогою розробленої нами сольво-термічної методики вперше отримано  $\text{BaTiO}_3$  з усіченою ромбічною додекаедричною та кубічною гранеусіченою морфологією. У цій роботі ми представляємо синтез нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  з наступною морфологією: куби розміром 15 нм, гранеусічені куби розміром 100 нм та усічені ромбічні додекаедри розміром 110 нм. Ці наночастинки були систематично дослідженні з діелектричної, кристалографічної та елементної точок зору. Виявлено сильний вплив морфології та граней нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$  на електричні-діелектричні властивості. Зокрема, діелектрична проникність різко зростає зі збільшенням розміру частинок, досягаючи найвищого значення для гранеусічених кубів. Діелектрична проникність змінюється наступним чином: для кубічних наночастинок розміром 15 нм діелектрична проникність коливається в межах 54-265, для усічених ромбічних додекаедрів розміром 110 нм порядку 95-1625, а для гранеусічених кубів розміром 100 нм від 375 до 8734. Вимірювання проводилися в діапазоні частот від 1 Гц до 1 МГц. Додаткові температурно-залежні діелектричні вимірювання були проведені для зразка з найвищою діелектричною проникністю, в діапазоні температур від  $-150^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$ , що дозволило визначити температуру Кюрі. Крім того, слід зазначити, що всі зразки наночастинок  $\text{BaTiO}_3$

мають однакову кристалічну структуру, що підтверджує вплив морфології на діелектричні властивості. Також за допомогою п'єзоелектричної силової мікроскопії на рівні окремих частинок було проведено п'єзо-вимірювання зразків гранеусічених кубів  $\text{BaTiO}_3$  розміром 100 нм. Результати ПМ під дією зовнішнього електричного поля вказує на наявність постійної нанорозмірної поляризації нанокубів  $\text{BaTiO}_3$  розміром 100 нм з обрізаними гранями.

Далі було синтезовано нанокристали  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  типу шпінелі. В якості методу отримання було використано метод золь-гелю самозагоряння. Морфологія нанокристалів типу шпінелі підтверджує її вплив на діелектричні властивості. Однак, незважаючи на успішний синтез наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  і  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  з достатньо точним контролем їхньої морфології, для використання в якості діелектриків у виробництві паралельних пластинчастих конденсаторів було обрано лише наночастинки хроміту цинку. Цей вибір був зроблений через значно більший науковий інтерес до діелектричних властивостей наночастинок хроміту цинку. Після успішного синтезу вони продемонстрували діелектричні сталі від 400 до 1500 в широкому діапазоні частот (10 Гц - 10 МГц).

У наступних розділах цієї дисертації наші дослідження були присвячені розробці та інтеграції діелектричних оксидних матеріалів у мікро- та наноелектронні пристрої. Для досягнення цієї мети ми заздалегідь підготували наночастинки. Для зразків  $\text{BaTiO}_3$  поверхня нанокристалів була функціоналізована поверхнево-активною речовиною, що дозволило сформувати стабільне колоїдне чорнило. Це чорнило слугує джерелом нанорозмірного діелектричного матеріалу для осадження тонких плівок. Серед двох основних методів, що використовуються для осадження тонких плівок, а саме діелектрофорезу та крапельного нанесення, останній виявився найбільш придатним, оскільки дозволяє отримувати безперервні та однорідні плівки навіть на великій поверхні підкладки (1x2 см). Подібні тонкі плівки були отримані на основі наночастинок  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Спочатку готували суспензію шляхом диспергування наночастинок в розчині толуену з полімером СБС з метою підвищення стабільності суспензії та зменшенням

пористості плівок, оскільки нанокристали  $ZnCr_2O_4$ , що використані для виготовлення конденсаторів, мають переважно октаедричну морфологію. Після приготування чорнильної суспензії тонкі плівки були осаджені. Для обох типів матеріалів, як перовскіту, так і шпінелі, товщина плівок коливається від 400 до 4300 нм.

Далі, після осадження тонкої плівки, конденсатори були виготовлені за певним протоколом. Спочатку на попередньо скляної підкладки наносили металевий нижній електрод методом розпилення. Потім на поверхню скла з металевим покриттям наносили тонку плівку відпрацьованим методом крапельного нанесення. Після того, як плівка була отримана, наносився верхній електрод, утворюючи паралельний конденсатор. Діелектричні та ємнісні властивості виготовлених пристроїв були досліджені методом широкосмугової діелектричної спектроскопії. Результати дали наступні значення діелектричної проникності та електричної ємності:  $\epsilon=1000$  та  $C=1$  нФ для конденсатора на основі  $ZnCr_2O_4$  товщиною 2000 нм,  $\epsilon=38000$  і  $C=200$  нФ для конденсаторів на основі гранеусічених кубічних нанокристалів  $BaTiO_3$  товщиною 2460 нм і  $\epsilon=250$ ,  $C=2$  нФ для конденсаторів на основі усічених ромбічних додекаедричних нанокристалів  $BaTiO_3$  товщиною 900 нм.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] S. S. Parizi, A. Mellinger, and G. Caruntu, "Ferroelectric barium titanate nanocubes as capacitive building blocks for energy storage applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 17506-17, Oct 22 2014.
- [2] S. S. Parizi, D. Caruntu, A. Rotaru, and G. Caruntu, "High-k BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle films as gate dielectrics for flexible field effect transistors," *Materials Advances*, vol. 3, no. 16, pp. 6474-6484, Aug 2022.
- [3] X. H. Wang, I. W. Chen, X. Y. Deng, Y. D. Wang, and L. T. Li, "New progress in development of ferroelectric and piezoelectric nanoceramics," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 4, no. 1, pp. 1-21, Mar 2015.
- [4] H. Ghayour and M. Abdellahi, "A brief review of the effect of grain size variation on the electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics," *Powder Technology*, vol. 292, pp. 84-93, 2016/05/01/ 2016.
- [5] M. J. Polking *et al.*, "Ferroelectric order in individual nanometre-scale crystals," *Nat Mater*, vol. 11, no. 8, pp. 700-9, Jul 8 2012.
- [6] U. Sundar, Z. C. Lao, and K. Cook-Chennault, "Investigation of Piezoelectricity and Resistivity of Surface Modified Barium Titanate Nanocomposites," *Polymers*, vol. 11, no. 12, Dec 2019, Art. no. 2123.
- [7] L. Chen *et al.*, "Enhancement of pyroelectric catalysis of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> crystal: The action mechanism of electric poling," *Ceramics International*, vol. 46, no. 10, pp. 16763-16769, Jul 2020.
- [8] Z. Z. Sun, L. Yang, S. C. Liu, J. T. Zhao, Z. W. Hu, and W. L. Song, "A Green Triboelectric Nano-Generator Composite of Degradable Cellulose, Piezoelectric Polymers of PVDF/PA(6,) and Nanoparticles of BaTiO<sub>3</sub>," *Sensors*, vol. 20, no. 2, Jan 2020, Art. no. 506.
- [9] N. P. Zangeneh, S. Sharifnia, and E. Karamian, "Modification of photocatalytic property of BaTiO<sub>3</sub> perovskite structure by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for CO<sub>2</sub> reduction in gas phase," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 6, pp. 5912-5921, Feb 2020.

- [10] S. W. Zhang, S. Li, B. P. Zhang, D. F. Yu, Z. T. Zhang, and J. F. Li, "Copper-nanoparticle-dispersed amorphous BaTiO<sub>3</sub> thin films as hole-trapping centers: enhanced photocatalytic activity and stability," *Rsc Advances*, vol. 9, no. 9, pp. 5045-5052, Feb 2019.
- [11] K. L. Wei *et al.*, "Photocatalytic properties of a new Z-scheme system BaTiO<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with a core-shell structure," *Rsc Advances*, vol. 9, no. 20, pp. 11377-11384, 2019.
- [12] A. A. Yadav, Y. M. Hunge, V. L. Mathe, and S. B. Kulkarni, "Photocatalytic degradation of salicylic acid using BaTiO<sub>3</sub> photocatalyst under ultraviolet light illumination," *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, vol. 29, no. 17, pp. 15069-15073, Sep 2018.
- [13] C. Y. Yu *et al.*, "Remarkably enhanced piezo-photocatalytic performance in BaTiO<sub>3</sub>/CuO heterostructures for organic pollutant degradation," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 11, no. 3, pp. 414-426, Mar 2022.
- [14] Y. Wang *et al.*, "Piezo-catalysis for nondestructive tooth whitening," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, Mar 2020, Art. no. 1328.
- [15] D. Caruntu, T. Rostamzadeh, T. Costanzo, S. S. Parizi, and G. Caruntu, "Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 7, no. 30, pp. 12955-69, Aug 14 2015.
- [16] T. Shaw, S. Trolier-McKinstry, and P. McIntyre, "The properties of ferroelectric films at small dimensions," *Annual Review of Materials Research*, vol. 30, p. 263, 2000.
- [17] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, and J. Chen, "Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond," *Chem Rev*, vol. 117, no. 15, pp. 10121-10211, Aug 9 2017.
- [18] M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva, and N. E. Walsöe de Reça, "High-performance solid-oxide fuel cell cathodes based on cobaltite nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 11, pp. 3066-3067, 2007.



- [19] M. Y. Park *et al.*, "Construction of high-temperature electronic conduction paths for the scale-up of solid oxide fuel cell technology," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, no. 22, pp. 11917-11925, Jun 2022.
- [20] E. Zanchi *et al.*, "Manganese-Cobalt Based Spinel Coatings Processed by Electrophoretic Deposition Method: The Influence of Sintering on Degradation Issues of Solid Oxide Cell Oxygen Electrodes at 750 degrees C," *Materials*, vol. 14, no. 14, Jul 2021, Art. no. 3836.
- [21] S. Sabzalian, M. Soltanieh, and S. Rastegari, "Formation mechanism and oxidation behavior of Cu–Mn spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023/01/31/ 2023.
- [22] P. Y. Guo *et al.*, "The formation of spinel  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  at 750 °C in the designed CuMn layers for solid oxide fuel cell applications," *Surface and Coatings Technology*, p. 129467, 2023/04/04/ 2023.
- [23] X. Xu, J. Gao, and W. Hong, "Ni-based chromite spinel for high-performance supercapacitors," *RSC Advances*, vol. 6, no. 35, pp. 29646-29653, 2016.
- [24] Y. Zhao *et al.*, "Phosphate ions functionalized spinel iron cobaltite derived from metal organic framework gel for high-performance asymmetric supercapacitors," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 630, pp. 751-761, 2023/01/15/ 2023.
- [25] M. Foroutan Koudahi and L. Naji, "Hydrothermal synthesis of nickel foam-supported spinel  $ZnNi_2O_4$  nanostructure as electrode materials for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 434, p. 141314, 2022/12/01/ 2022.
- [26] G. Vignesh, R. Ranjithkumar, P. Devendran, N. Nallamuthu, S. Sudhahar, and M. Krishna Kumar, "Nitrogen doped reduced graphene oxide/ $ZnCo_2O_4$  nanocomposite electrode for hybrid supercapacitor application," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 290, p. 116328, 2023/04/01/ 2023.
- [27] S. Deka, "Nanostructured mixed transition metal oxide spinels for supercapacitor applications," *Dalton Transactions*, 10.1039/D2DT02733J vol. 52, no. 4, pp. 839-856, 2023.

- [28] X. W. Gao *et al.*, "Improving the electrochemical performance of the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel by polypyrrole coating as a cathode material for the lithium-ion battery," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 1, pp. 404-411, 2015.
- [29] S. Y. Wei, D. Di Lecce, R. M. D'Agostini, and J. Hassoun, "Synthesis of a High-Capacity  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  Conversion Anode and a High-Voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinel Cathode and Their Combination in a Li-Ion Battery," *Acs Applied Energy Materials*, vol. 4, no. 8, pp. 8340-8349, Aug 2021.
- [30] B. C. Liu, S. L. Chen, X. Y. Ling, Q. X. Li, C. W. Xu, and Z. L. Liu, "High activity of  $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ -promoted Pt on three-dimensional graphene-like carbon for glycerol electrooxidation in an alkaline medium," *Rsc Advances*, vol. 10, no. 41, pp. 24705-24711, Jun 2020.
- [31] C. Karuppiah, B. Thirumalraj, S. Alagar, S. Piraman, Y. J. J. Li, and C. C. Yang, "Solid-State Ball-Milling of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nano/Microspheres and Carbon Black Endorsed  $\text{LaMnO}_3$  Perovskite Catalyst for Bifunctional Oxygen Electrocatalysis," *Catalysts*, vol. 11, no. 1, Jan 2021, Art. no. 76.
- [32] F. Kaedi, Z. Yavari, A. R. Abbasian, M. Asmaei, K. Kerman, and M. Noroozifar, "Synergistic influence of mesoporous spinel nickel ferrite on the electrocatalytic activity of nano-structured palladium," *Rsc Advances*, vol. 11, no. 20, pp. 11813-11820, Apr 2021.
- [33] A. Kostuch, S. Jarczewski, M. K. Surowka, P. Kustrowski, Z. Sojka, and K. Kruczala, "The joint effect of electrical conductivity and surface oxygen functionalities of carbon supports on the oxygen reduction reaction studied over bare supports and Mn-Co spinel/carbon catalysts in alkaline media," *Catalysis Science & Technology*, vol. 11, no. 23, pp. 7578-7591, Nov 2021.
- [34] Y. Sugawara, H. Kobayashi, I. Honma, and T. Yamaguchi, "Effect of Metal Coordination Fashion on Oxygen Electrocatalysis of Cobalt-Manganese Oxides," *Acs Omega*, vol. 5, no. 45, pp. 29388-29397, Nov 2020.
- [35] S. Nayak, A. C. Pradhan, and K. M. Parida, "Topotactic Transformation of Solvated  $\text{MgCr-LDH}$  Nanosheets to Highly Efficient Porous  $\text{MgO/MgCr}_2\text{O}_4$

Nanocomposite for Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution," *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 14, pp. 8646-8661, Jul 2018.

[36] L. Xia, L. P. Yu, D. Hu, and G. Z. Chen, "Electrolytes for electrochemical energy storage," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 1, no. 4, pp. 584-618, Apr 2017.

[37] R. Haghniaz *et al.*, "Anti-bacterial and wound healing-promoting effects of zinc ferrite nanoparticles," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 19, no. 1, Feb 2021, Art. no. 38.

[38] T. Zhang *et al.*, "Role of Ga<sup>3+</sup> promoter in the direct synthesis of iso-butanol via syngas over a K-ZnO/ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst," *Catalysis Science & Technology*, vol. 11, no. 3, pp. 1077-1088, Feb 2021.

[39] A. A. Ismail, S. M. Albukhari, and M. H. H. Mahmoud, "Mesoporous ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst with highly distributed PtO nanoparticles for visible-light-induced photoreduction of nitrobenzene," *Optical Materials*, vol. 122, Dec 2021, Art. no. 111676.

[40] Y. L. Wang, T. An, N. Yan, Z. F. Yan, B. D. Zhao, and F. Q. Zhao, "Nanochromates MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu, Zn): Preparation, Characterization, and Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Fine AP and CL-20," *Acs Omega*, vol. 5, no. 1, pp. 327-333, Jan 2020.

[41] H. Nguyen-Phu, L. T. Do, and E. W. Shin, "Investigation of glycerolysis of urea over various ZnMeO (Me = Co, Cr, and Fe) mixed oxide catalysts," *Catalysis Today*, vol. 352, pp. 80-87, Aug 2020.

[42] W. Z. Gao *et al.*, "Selective Conversion of CO<sub>2</sub> into para-Xylene over a ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZSM-5 Catalyst," *Chemsuschem*, vol. 13, no. 24, pp. 6541-6545, Dec 2020.

[43] M. T. Arslan *et al.*, "Selective Conversion of Syngas into Tetramethylbenzene via an Aldol-Aromatic Mechanism," *Acs Catalysis*, vol. 10, no. 4, pp. 2477-2488, Feb 2020.

[44] K. Ueda, M. Tsuji, J. Ohyama, and A. Satsuma, "Tandem Base-Metal Oxide Catalyst: Superior NO Reduction Performance to the Rh Catalyst in NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CO-O<sub>2</sub>," *Acs Catalysis*, vol. 9, no. 4, pp. 2866-2869, Apr 2019.

- [45] X. Tian, C. X. Guo, H. Zhong, Y. H. Zhou, and J. P. Xiao, "Exceptional stability and chemical mechanism over spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for HCl oxidation to Cl<sub>2</sub>," *Molecular Catalysis*, vol. 470, pp. 82-88, Jun 2019.
- [46] Y. A. Gao, L. Zhang, A. J. F. van Hoof, H. Friedrich, and E. J. M. Hensen, "A Robust Au/ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst with Highly Dispersed Gold Nanoparticles for Gas-Phase Selective Oxidation of Cyclohexanol to Cyclohexanone," *Acs Catalysis*, vol. 9, no. 12, pp. 11104-11115, Dec 2019.
- [47] S. Dong *et al.*, "Modulation of oxygen vacancy and zero-valent zinc in ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers by enriching zinc for efficient nitrate reduction," *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 122772, 2023/04/14/ 2023.
- [48] V. N. Sonkusare *et al.*, "Mesoporous Octahedron-Shaped Tricobalt Tetroxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Toxic Dyes," *Acs Omega*, vol. 5, no. 14, pp. 7823-7835, Apr 2020.
- [49] G. Palanisamy, T. Pazhanivel, K. Bhuvaneshwari, G. Bharathi, G. Marimuthu, and T. Maiyalagan, "Spinel oxide ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> incorporated with ZnS quantum dots for application on visible light driven photocatalyst Azo dye degradation," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 590, Apr 2020, Art. no. 124505.
- [50] R. Mimouni, B. Askri, T. Larbi, M. Amlouk, and A. Meftah, "Photocatalytic degradation and photo-generated hydrophilicity of Methylene Blue over ZnO/ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite under stimulated UV light irradiation," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, May 2020, Art. no. 107889.
- [51] R. Xiong, X. Zhou, K. Chen, Y. Xiao, B. Cheng, and S. Lei, "Oxygen-Defect-Mediated ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Z-Scheme Heterojunction as Photocatalyst for Hydrogen Production and Wastewater Remediation," *Inorganic Chemistry*, vol. 62, no. 8, pp. 3646-3659, 2023/02/27 2023.
- [52] N. Kavasoglu, A. S. Kavasoglu, and M. Bayhan, "Comparative study of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ceramic humidity sensor using computer controlled humidity measurement set-up," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 126, no. 2, pp. 355-361, Feb 2006.

- [53] Y. C. Liang, Y. R. Cheng, H. Y. Hsia, and C. C. Chung, "Fabrication and reducing gas detection characterization of highly-crystalline p-type zinc chromite oxide thin film," *Applied Surface Science*, vol. 364, pp. 837-842, Feb 2016.
- [54] Y. C. Liang *et al.*, "Crystalline quality-dependent gas detection behaviors of zinc oxide-zinc chromite p-n heterostructures," *Crystengcomm*, vol. 17, no. 22, pp. 4190-4199, 2015.
- [55] R. Guo *et al.*, "Ordered large-pore mesoporous ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with ultrathin crystalline frameworks for highly sensitive and selective detection of ppb-level p-xylene," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 365, p. 131964, 2022/08/15/ 2022.
- [56] G. L. Yu, W. R. Wang, and C. Jiang, "Linear tunable NIR emission via selective doping of Ni<sup>2+</sup> ion into ZnX<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X=Al, Ga, Cr) spinel matrix," *Ceramics International*, vol. 47, no. 12, pp. 17678-17683, Jun 2021.
- [57] T. Dixit *et al.*, "Exciton Lasing in ZnO-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowalls," *Ieee Photonics Journal*, vol. 11, no. 6, Dec 2019, Art. no. 4501307.
- [58] T. Dixit, J. Agrawal, K. L. Ganapathi, V. Singh, and M. S. R. Rao, "High-Performance Broadband Photo-Detection in Solution-Processed ZnO-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowalls," *Ieee Electron Device Letters*, vol. 40, no. 7, pp. 1143-1146, Jul 2019.
- [59] X. Liu *et al.*, "Oxidation reaction behavior of Cr-hosting spinels during heating of solid wastes containing Cr," *Science of the Total Environment*, vol. 800, Dec 2021, Art. no. 149634.
- [60] R. Eivazzadeh-Keihan *et al.*, "Investigation of the biological activity, mechanical properties and wound healing application of a novel scaffold based on lignin-agarose hydrogel and silk fibroin embedded zinc chromite nanoparticles," *Rsc Advances*, vol. 11, no. 29, pp. 17914-17923, May 2021.
- [61] Y. Benrighi, N. Nasrallah, T. Chaabane, V. Sivasankar, A. Darchen, and O. Baaloudj, "Photocatalytic performances of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for cephalosporins removal: Structural, optical and electrochemical properties," *Optical Materials*, vol. 115, May 2021, Art. no. 111035.

- [62] C. Peng and L. Gao, "Optical and Photocatalytic Properties of Spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by a Hydrothermal Route," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 7, pp. 2388-2390, 2008.
- [63] H. J. Gao *et al.*, "Nanostructured spinel-type M(M = Mg, Co, Zn)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxides: novel adsorbents for aqueous Congo red removal," *Materials Today Chemistry*, vol. 22, Dec 2021, Art. no. 100593.
- [64] I. Kagomiya, K. Kohn, M. Toki, Y. Hata, and E. Kita, "Dielectric anomaly of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at antiferromagnetic transition," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 71, no. 3, pp. 916-921, Mar 2002.
- [65] M. Javed, A. A. Khan, M. N. Khan, J. Kazmi, and M. A. Mohamed, "Investigation on Non-Debye type relaxation and polaronic conduction mechanism in ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ternary spinel oxide," *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, vol. 269, Jul 2021, Art. no. 115168.
- [66] S. Naz, S. K. Durrani, M. Mehmood, and M. Nadeem, "Hydrothermal synthesis, structural and impedance studies of nanocrystalline zinc chromite spinel oxide material," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 20, no. 5, pp. 585-593, Sep 2016.
- [67] J. K. Dey, S. Majumdar, and S. Giri, "Coexisting exchange bias effect and ferroelectricity in geometrically frustrated ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 30, no. 23, Jun 2018, Art. no. 235801.
- [68] M. B. Shafqat, M. Ali, S. Atiq, S. M. Ramay, H. M. Shaikh, and S. Naseem, "Structural, morphological and dielectric investigation of spinel chromite (XCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, X = Zn, Mn, Cu & Fe) nanoparticles," *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, vol. 30, no. 19, pp. 17623-17629, Oct 2019.
- [69] D. J. Binks, R. W. Grimes, A. L. Rohl, and D. H. Gay, "Morphology and structure of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel crystallites," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 5, pp. 1151-1156, Mar 1996.
- [70] Y. Q. Jiang, X. X. Chen, R. Sun, Z. Xiong, and L. S. Zheng, "Hydrothermal syntheses and gas sensing properties of cubic and quasi-cubic Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 129, no. 1-2, pp. 53-61, Sep 2011.

- [71] P. Parhi and V. Manivannan, "Microwave metathetic approach for the synthesis and characterization of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 8, pp. 1665-1670, 2008.
- [72] L. Mancic, Z. Marinkovic, P. Vulic, C. Moral, and O. Milosevic, "Morphology, structure and nonstoichiometry of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanophased powder," *Sensors*, vol. 3, no. 10, pp. 415-423, Oct 2003.
- [73] Y.-W. Peng, C.-P. Wang, G. Kumar, P.-L. Hsieh, C.-M. Hsieh, and M. H. Huang, "Formation of CsPbCl<sub>3</sub> Cubes and Edge-Truncated Cuboids at Room Temperature," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 10, no. 4, pp. 1578-1584, 2022/01/31 2022.
- [74] Y.-C. Yang, Y.-W. Peng, A.-T. Lee, G. Kumar, and M. H. Huang, "CsPbBr<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub> rhombic dodecahedra and nanocubes displaying facet-dependent optical properties," *Inorganic Chemistry Frontiers*, 10.1039/D1QI00995H vol. 8, no. 21, pp. 4685-4695, 2021.
- [75] Y.-C. Yang *et al.*, "Facet-dependent optical properties of polyhedral Au–Cu<sub>2</sub>O core–shell nanocrystals," *Nanoscale*, 10.1039/C3NR06293G vol. 6, no. 8, pp. 4316-4324, 2014.
- [76] M.-S. Hsieh, H.-J. Su, P.-L. Hsieh, Y.-W. Chiang, and M. H. Huang, "Synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Crystals with Tunable Shapes for Facet-Dependent Optical Property, Photocatalytic Activity, and Electrical Conductivity Examinations," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 39086-39093, 2017/11/08 2017.
- [77] X. Xiao *et al.*, "Facile shape control of Co(3)O(4) and the effect of the crystal plane on electrochemical performance," *Adv Mater*, vol. 24, no. 42, pp. 5762-6, Nov 8 2012.
- [78] M. H. Huang, G. Naresh, and H.-S. Chen, "Facet-Dependent Electrical, Photocatalytic, and Optical Properties of Semiconductor Crystals and Their Implications for Applications," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 1, pp. 4-15, 2018/01/10 2018.



- [79] P.-L. Hsieh, M. Madasu, C.-H. Hsiao, Y.-W. Peng, L.-J. Chen, and M. H. Huang, "Facet-Dependent and Adjacent Facet-Related Electrical Conductivity Properties of SrTiO<sub>3</sub> Crystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 18, pp. 10051-10056, 2021/05/13 2021.
- [80] P.-L. Hsieh *et al.*, "Shape-Tunable SrTiO<sub>3</sub> Crystals Revealing Facet-Dependent Optical and Photocatalytic Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 22, pp. 13664-13671, 2019/06/06 2019.
- [81] S.-H. Shin, S.-Y. Choi, M. H. Lee, and J. Nah, "High-Performance Piezoelectric Nanogenerators via Imprinted Sol–Gel BaTiO<sub>3</sub> Nanopillar Array," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 47, pp. 41099-41103, 2017/11/29 2017.
- [82] K.-I. Park *et al.*, "Piezoelectric BaTiO<sub>3</sub> Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates," *Nano Letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4939-4943, 2010/12/08 2010.
- [83] K. I. Park *et al.*, "Flexible nanocomposite generator made of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and graphitic carbons," *Advanced materials*, vol. 24, no. 22, pp. 2999-3004, 2012.
- [84] Z.-H. Lin, Y. Yang, J. M. Wu, Y. Liu, F. Zhang, and Z. L. Wang, "BaTiO<sub>3</sub> Nanotubes-Based Flexible and Transparent Nanogenerators," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 23, pp. 3599-3604, 2012/12/06 2012.
- [85] Y. Zhao *et al.*, "High output piezoelectric nanocomposite generators composed of oriented BaTiO<sub>3</sub> NPs@ PVDF," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 719-727, 2015.
- [86] M. Yao *et al.*, "Mechanical Energy Harvesting and Specific Potential Distribution of a Flexible Piezoelectric Nanogenerator Based on 2-D BaTiO<sub>3</sub>-Oriented Polycrystals," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 10, no. 10, pp. 3276-3287, 2022/03/14 2022.
- [87] P. Zhu, Y. Chen, and J. L. Shi, "Piezocatalytic Tumor Therapy by Ultrasound-Triggered and BaTiO<sub>3</sub>-Mediated Piezoelectricity," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 29, Jul 2020, Art. no. 2001976.
- [88] K. Song, R. Zhao, Z. L. Wang, and Y. Yang, "Conjuncted pyro-piezoelectric effect for self-powered simultaneous temperature and pressure sensing," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 36, p. 1902831, 2019.

- [89] X. F. Zhou, F. Yan, S. H. Wu, B. Shen, H. R. Zeng, and J. W. Zhai, "Remarkable Piezophoto Coupling Catalysis Behavior of BiOX/BaTiO<sub>3</sub> (X = Cl, Br, Cl<sub>0.166</sub>Br<sub>0.834</sub>) Piezoelectric Composites," *Small*, vol. 16, no. 26, Jul 2020, Art. no. 2001573.
- [90] K. Suematsu, M. Arimura, N. Uchiyama, S. Saita, and T. Makino, "High-performance dielectric thin film nanocomposites of barium titanate and cyanoethyl pullulan: controlling the barium titanate nanoparticle size using a sol-gel method," *Rsc Advances*, vol. 6, no. 25, pp. 20807-20813, 2016.
- [91] D. Caruntu, B. Kavey, S. Paul, A. C. Bas, A. Rotaru, and G. Caruntu, "Dielectric properties of solution-processed BaTiO<sub>3</sub>-styrene butadiene styrene nanocomposite films," *Crystengcomm*, vol. 22, no. 7, pp. 1261-1272, Feb 2020.
- [92] C. L. Li *et al.*, "Enhancement of dielectric performance upto GHz of the composites with polymer encapsulated hybrid BaTiO<sub>3</sub>-Cu as fillers: multiple interfacial polarizations playing a key role," *Rsc Advances*, vol. 6, no. 43, pp. 36450-36458, 2016.
- [93] Q. Ma, K. Mimura, and K. Kato, "Tuning shape of barium titanate nanocubes by combination of oleic acid/tert-butylamine through hydrothermal process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 655, pp. 71-78, Jan 2016.
- [94] J. Zhou and Z. C. Yang, "Solvothermal growth of sub-10 nm monodispersed BaTiO<sub>3</sub> nanocubes," *Crystengcomm*, vol. 15, no. 44, pp. 8912-8914, 2013.
- [95] K. Nakashima *et al.*, "Stabilization of Size-Controlled BaTiO<sub>3</sub> Nanocubes via Precise Solvothermal Crystal Growth and Their Anomalous Surface Compositional Reconstruction," *Acs Omega*, vol. 6, no. 14, pp. 9410-9425, Apr 2021.
- [96] J. Yang *et al.*, "Ultrathin BaTiO<sub>3</sub> Nanowires with High Aspect Ratio: A Simple One-Step Hydrothermal Synthesis and Their Strong Microwave Absorption," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7146-7151, 2013/08/14 2013.
- [97] L. Bindi, E. Sirotkina, A. V. Bobrov, and T. Irifune, "X-ray single-crystal structural characterization of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600 degrees C," (in English), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Article vol. 75, no. 5, pp. 638-641, May 2014.

- [98] T. Ishii *et al.*, "High-pressure high-temperature transitions in MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and crystal structures of new Mg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and post-spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases with implications for ultrahigh-pressure chromitites in ophiolites," (in English), *American Mineralogist*, Article vol. 100, no. 1, pp. 59-65, Jan 2015.
- [99] M. T. Buscaglia, M. Bassoli, and V. Buscaglia, "Solid-state synthesis of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powders from nanocrystalline BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>," (in English), *Journal of the American Ceramic Society*, Article vol. 88, no. 9, pp. 2374-2379, Sep 2005.
- [100] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics," (in English), *Journal of Applied Physics*, Article vol. 86, no. 11, pp. 6355-6366, Dec 1999.
- [101] T. Nitta, Z. Terada, and S. Hayakawa, "Humidity-Sensitive Electrical Conduction of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Porous Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, no. 5-6, pp. 295-300, 1980.
- [102] Y. Cai *et al.*, "Facile synthesis of well-shaped spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as cathode materials for lithium ion batteries," *Rsc Advances*, vol. 6, no. 4, pp. 2785-2792, 2016.
- [103] M. Al-Mamun *et al.*, "Strongly Coupled CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Carbon Nanosheets as High Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction," (in English), *Small*, Article vol. 12, no. 21, pp. 2866-2871, Jun 2016.
- [104] Q. Wang, Q. J. Guo, Y. H. Hu, and B. Li, "High-quality spinel LiCoTiO<sub>4</sub> single crystals with co-exposed {111} and {110} facets: flux growth, formation mechanism, magnetic behavior and their application in photocatalysis," (in English), *Crystengcomm*, Article vol. 18, no. 36, pp. 6926-6933, 2016.
- [105] H. Duncan, B. Hai, M. Leskes, C. P. Grey, and G. Y. Chen, "Relationships between Mn<sup>3+</sup> Content, Structural Ordering, Phase Transformation, and Kinetic Properties in LiNixMn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> Cathode Materials," (in English), *Chemistry of Materials*, Article vol. 26, no. 18, pp. 5374-5382, Sep 2014.
- [106] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, and M. Bououdina, "Nanostructured copper aluminate spinels: Synthesis, structural, optical, magnetic, and catalytic

properties," (in English), *Materials Science in Semiconductor Processing*, Article vol. 24, pp. 146-156, Aug 2014.

[107] C. Ragupathi, L. J. Kennedy, and J. J. Vijaya, "A new approach: Synthesis, characterization and optical studies of nano-zinc aluminate," *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 1, pp. 267-273, Jan 2014.

[108] N. Hosseini, M. H. Abbasi, F. Karimzadeh, and G. M. Choi, "Development of  $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$  spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects," (in English), *Journal of Power Sources*, Article vol. 273, pp. 1073-1083, Jan 2015.

[109] S. Y. Zhen *et al.*, "High performance cobalt-free  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  spinel oxide as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode," (in English), *Journal of Power Sources*, Article vol. 315, pp. 140-144, May 2016.

[110] M. Bijelic *et al.*, "Long cycle life of  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  lithium ion battery anodes with high crystallinity," (in English), *Journal of Materials Chemistry A*, Article vol. 3, no. 28, pp. 14759-14767, 2015.

[111] X. P. Han, T. R. Zhang, J. Du, F. Y. Cheng, and J. Chen, "Porous calcium-manganese oxide microspheres for electrocatalytic oxygen reduction with high activity," *Chemical Science*, vol. 4, no. 1, pp. 368-376, 2013.

[112] M. C. Mascolo, Y. B. Pei, and T. A. Ring, "Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases," (in English), *Materials*, Article vol. 6, no. 12, pp. 5549-5567, Dec 2013.

[113] W. Jin, X. J. Han, Y. Z. He, B. Zhang, P. Xu, and Y. C. Du, "Galvanic replacement mediated synthesis of rGO- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Pt nanocomposites for the oxygen reduction reaction," (in English), *Rsc Advances*, Article vol. 6, no. 92, pp. 89124-89129, 2016.

[114] J. H. Chen, W. B. Shi, and J. H. Li, "Catalytic combustion of methane over cerium-doped cobalt chromite catalysts," (in English), *Catalysis Today*, Article; Proceedings Paper vol. 175, no. 1, pp. 216-222, Oct 2011.

[115] D. Chanda, J. Hnat, M. Paidar, and K. Bouzek, "Evolution of physicochemical and electrocatalytic properties of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) spinel oxide with the effect of Fe

substitution at the A site leading to efficient anodic O<sub>2</sub> evolution in an alkaline environment," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article vol. 39, no. 11, pp. 5713-5722, Apr 2014.

[116] Z. B. Wu *et al.*, "Uniform porous spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with enhanced electrochemical performances," (in English), *Journal of Alloys and Compounds*, Article vol. 632, pp. 208-217, May 2015.

[117] Z. Shu *et al.*, "Template-free synthesis of mesoporous X-Mn (X = Co, Ni, Zn) bimetal oxides and catalytic application in the room temperature removal of low-concentration NO," (in English), *Journal of Materials Chemistry A*, Article vol. 1, no. 35, pp. 10218-10227, 2013.

[118] B. Wang, S. M. Li, X. Y. Wu, B. Li, J. H. Liu, and M. Yu, "Nanocrystal-constructed mesoporous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays aligned on flexible carbon fabric as integrated anodes with enhanced lithium storage properties," (in English), *Physical Chemistry Chemical Physics*, Article vol. 17, no. 33, pp. 21476-21484, 2015.

[119] S. J. Peng *et al.*, "Controlled synthesis of porous spinel cobaltite core-shell microspheres as high-performance catalysts for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries," (in English), *Nano Energy*, Article vol. 13, pp. 718-726, Apr 2015.

[120] Y. L. Huang, C. Q. Feng, H. M. Wu, S. F. Wang, F. Wang, and H. K. Liu, "Hybrids of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoSe<sub>2</sub> as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction," (in English), *Journal of Materials Science*, Article vol. 53, no. 2, pp. 1123-1134, Jan 2018.

[121] Y. Cao, K. J. Zhu, J. S. Liu, and J. H. Qiu, "Fabrication of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and its formation mechanism using the high temperature mixing method under hydrothermal conditions," *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 3, pp. 853-858, May 2014.

[122] X. H. Zhu, J. M. Zhu, S. H. Zhou, Z. G. Liu, N. Ben Ming, and D. Hesse, "Microstructural characterization of BaTiO<sub>3</sub> ceramic nanoparticles synthesized by the hydrothermal technique," in *From Nanopowders to Functional Materials*, vol. 106, R. R. Piticescu, W. Lojkowski, and J. R. Blizzard, Eds. (Solid State Phenomena, 2005, pp. 41-46.

- [123] L. Mihai *et al.*, "GHz&dash;THz Dielectric Properties of Flexible Matrix-Embedded BTO Nanoparticles," *Materials*, vol. 16, no. 3, p. 1292, 2023.
- [124] G. C. V. Mykhailovych, I-M. Risca, A. Graur, A. Diaconu, A. Rotaru, "Colloidal solution based BaTiO<sub>3</sub> thin films," *14th International Conference on Physics of Advanced Materials*, pp. 165-167, 2022.
- [125] S. Adireddy, C. K. Lin, B. B. Cao, W. L. Zhou, and G. Caruntu, "Solution-Based Growth of Monodisperse Cube-Like BaTiO<sub>3</sub> Colloidal Nanocrystals," (in English), *Chemistry of Materials*, Article vol. 22, no. 6, pp. 1946-1948, Mar 2010.
- [126] Михайлович В.В., Фочук П.М., Халавка Ю.Б., "Вплив температури горіння хелатно-зв'язувального агента на морфологію наночастинок ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Науковий вісник Чернівецького університету*, vol. 827, pp. 23-27, 2020.
- [127] X. C. Cao, C. Jin, F. L. Lu, Z. R. Yang, M. Shen, and R. Z. Yang, "Electrochemical Properties of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Bifunctional Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reaction," (in English), *Journal of the Electrochemical Society*, Article vol. 161, no. 5, pp. H296-H300, 2014.
- [128] D. M. Robinson *et al.*, "Photochemical Water Oxidation by Crystalline Polymorphs of Manganese Oxides: Structural Requirements for Catalysis," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, Article vol. 135, no. 9, pp. 3494-3501, Mar 2013.
- [129] L. Shao, Q. Wang, L. S. Fan, P. X. Wang, N. Q. Zhang, and K. N. Sun, "Copper cobalt spinel as a high performance cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 55, pp. 8615-8618, 2016.
- [130] C. Ehrhardt *et al.*, "Enhanced dielectric properties of sol-gel-BaTiO<sub>3</sub>/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization," *Rsc Advances*, vol. 4, no. 76, pp. 40321-40329, 2014.
- [131] M. Singh, B. C. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, and S. K. Gupta, "Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor," (in English), *Sensors and Actuators B-Chemical*, Article vol. 241, pp. 1170-1178, Mar 2017.

- [132] S. Wang, Y. B. Zhang, J. J. Zhu, D. H. Tang, Z. Zhao, and X. G. Yang, "Sol-Gel Preparation of Perovskite Oxides Using Ethylene Glycol and Alcohol Mixture as Complexant and Its Catalytic Performances for CO Oxidation," (in English), *Chemistryselect*, Article vol. 3, no. 43, pp. 12250-12257, Nov 2018.
- [133] A. Feldhoff, M. Arnold, J. Martynczuk, T. M. Gesing, and H. Wang, "The sol-gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions," (in English), *Solid State Sciences*, Article; Proceedings Paper vol. 10, no. 6, pp. 689-701, Jun 2008.
- [134] J. Bijelic *et al.*, "Rational Sol-Gel-Based Synthesis Design and Magnetic, Dielectric, and Optical Properties Study of Nanocrystalline Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>WO<sub>9</sub> Triple Perovskite," (in English), *Journal of Physical Chemistry C*, Article vol. 124, no. 23, pp. 12794-12807, Jun 2020.
- [135] V. Mykhailovych, M. Mykhailovych, , Y. Khalavka "Synthesis of uniform ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spherical nanoparticles," *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book of international research and practice conference, 27-30 August 2019. Lviv, Ukraine*, p. 263.
- [136] A. K. V. Mykhailovych, M. Starchuk., P. Fochuk., "Synthesis of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with certain size and morphology," *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials, 27 – 30 August 2018. Kyiv, Ukraine*, p. 237.
- [137] A. G. V. Mykhailovych, A. Diaconu, Y. Khalavka, A. Rotaru. , "Multiferroic Materials as Active Components for Electronic Devices.," *IX International Scientific-Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 21-23 October 2021, Chernivtsi-Suceava* p. 48.
- [138] Михайлович В.В., Канак А.І., Халавка Ю.Б, "Дослідження впливу температури та часу термообробки на морфологію наночастинок ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Тези конференції, Лашкарівські читання – 2019. 2019, 3-5 квітня 2019, Київ, Україна*, pp. 27 – 28.



- [139] Михайлович В., Канак А., Халавка Ю., Фочук П, "Синтез та характеристика наночастинок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ," *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019, Збірник наукових праць, Львів, 2-5 червня 2019 року, Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2019*, p. 351.
- [140] N. Garg, M. Basu, K. Upadhyaya, S. M. Shivaprasad, and A. K. Ganguli, "Controlling the aspect ratio and electrocatalytic properties of nickel cobaltite nanorods," *Rsc Advances*, vol. 3, no. 46, pp. 24328-24336, 2013.
- [141] X. Q. Chen *et al.*, "Porous  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanospheres: Facile synthesis through microemulsion method and excellent performance as anode of lithium ion battery," (in English), *Journal of Power Sources*, Article vol. 312, pp. 137-145, Apr 2016.
- [142] X. F. Lu, L. Yang, X. J. Bian, D. M. Chao, and C. Wang, "Rapid, Microwave-Assisted, and One-Pot Synthesis of Magnetic Palladium- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Graphene Composite Nanosheets and Their Applications as Recyclable Catalysts," (in English), *Particle & Particle Systems Characterization*, Article vol. 31, no. 2, pp. 245-251, Feb 2014.
- [143] N. Garg, Menaka, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, and A. K. Ganguli, "Nanostructured dimagnesium manganese oxide (Spinel): Control of size, shape and their magnetic and electro catalytic properties," (in English), *Journal of Solid State Chemistry*, Article vol. 197, pp. 392-397, Jan 2013.
- [144] F. Conrad *et al.*, "New spinel oxide catalysts for visible-light-driven water oxidation," (in English), *Rsc Advances*, Article vol. 2, no. 7, pp. 3076-3082, 2012.
- [145] C. S. Li, Y. Sun, W. H. Lai, J. Z. Wang, and S. L. Chou, "Ultrafine  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Nanowires/Three-Dimensional Graphene/Single-Walled Carbon Nanotube Composites: Superior Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Enhanced Mg/Air Batteries," (in English), *Acs Applied Materials & Interfaces*, Article vol. 8, no. 41, pp. 27710-27719, Oct 2016.
- [146] K. Singh, A. Maignan, C. Simon, and C. Martin, " $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinels: Multiferroicity in the collinear magnetic state?," (in English), *Applied Physics Letters*, Article vol. 99, no. 17, p. 3, Oct 2011, Art. no. 172903.

- [147] D. P. Dutta, J. Manjanna, and A. K. Tyagi, "Magnetic properties of sonochemically synthesized  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  nanoparticles," (in English), *Journal of Applied Physics*, Article vol. 106, no. 4, p. 4, Aug 2009, Art. no. 043915.
- [148] K. Khan, Z. Iqbal, H. Abbas, A. Hassan, and K. Nadeem, "Ferrimagnetic to antiferromagnetic transition and complex impedance analysis of Cr-doped magnesium ferrite nanoparticles," (in English), *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, Article vol. 31, no. 11, pp. 8578-8588, Jun 2020.
- [149] T. Costanzo, J. McCracken, A. Rotaru, and G. Caruntu, "Quasi-Monodisperse Transition-Metal-Doped  $\text{BaTiO}_3$  (M = Cr, Mn, Fe, Co) Colloidal Nanocrystals with Multiferroic Properties," (in English), *Acs Applied Nano Materials*, Article vol. 1, no. 9, pp. 4863-4874, Sep 2018.
- [150] E. Bellido, N. Domingo, I. Ojea-Jimenez, and D. Ruiz-Molina, "Structuration and Integration of Magnetic Nanoparticles on Surfaces and Devices," (in English), *Small, Review* vol. 8, no. 10, pp. 1465-1491, May 2012.
- [151] A. Rotaru *et al.*, "Nano-electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices," (in English), *Advanced Materials*, Article vol. 25, no. 12, pp. 1745-1749, Mar 2013.
- [152] N. Bahlawane, E. F. Rivera, K. Kohse-Hoinghaus, A. Brechling, and U. Kleineberg, "Characterization and tests of planar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  model catalysts prepared by chemical vapor deposition," (in English), *Applied Catalysis B-Environmental*, Article vol. 53, no. 4, pp. 245-255, Nov 2004.
- [153] B. C. He *et al.*, "One-pot Synthesized Co/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ -N-Graphene Composite as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction," (in English), *Electroanalysis*, Article vol. 28, no. 10, pp. 2435-2443, Oct 2016.
- [154] P. M. Kouotou *et al.*, "Structure-activity relation of spinel-type Co-Fe oxides for low-temperature CO oxidation," (in English), *Catalysis Science & Technology*, Article vol. 4, no. 9, pp. 3359-3367, 2014.
- [155] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, A. Abrutis, Z. Saltyte, and A. Figueras, "Growth kinetics, composition, and morphology of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed liquid-

injection MOCVD," (in English), *Chemical Vapor Deposition*, Article vol. 11, no. 2, pp. 106-111, Feb 2005.

[156] Z. Y. Tian, P. H. T. Ngamou, V. Vannier, K. Kohse-Hoinghaus, and N. Bahlawane, "Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides," (in English), *Applied Catalysis B-Environmental*, Article vol. 117, pp. 125-134, May 2012.

[157] S. H. Park and Y. K. Sun, "Synthesis and electrochemical properties of 5 V spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis method," (in English), *Electrochimica Acta*, Article; Proceedings Paper vol. 50, no. 2-3, pp. 431-434, Nov 2004.

[158] S. H. Choi, Y. J. Hong, and Y. C. Kang, "Yolk-shelled cathode materials with extremely high electrochemical performances prepared by spray pyrolysis," (in English), *Nanoscale*, Article vol. 5, no. 17, pp. 7867-7871, 2013.

[159] G. Lallemand, S. Fayeulle, and D. Treheux, "Fabrication process of spinel powder for plasma spraying," (in English), *Journal of the European Ceramic Society*, Article vol. 18, no. 14, pp. 2095-2100, 1998.

[160] S. Dash, R. K. Sahoo, A. Das, S. Bajpai, D. Debasish, and S. K. Singh, "Synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel by thermal plasma and its synergetic structural study," (in English), *Journal of Alloys and Compounds*, Article vol. 726, pp. 1186-1194, Dec 2017.

[161] M. N. Iliev *et al.*, "Raman studies of cation distribution and thermal stability of epitaxial spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  films," (in English), *Journal of Applied Physics*, Article vol. 114, no. 3, p. 5, Jul 2013, Art. no. 033514.

[162] D. W. Shin, J. W. Choi, Y. S. Cho, and S. J. Yoon, "Phase evolution and Sn-substitution in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition," (in English), *Journal of Electroceramics*, Article vol. 23, no. 2-4, pp. 200-205, Oct 2009.

[163] C. Araujo, B. G. Almeida, M. Aguiar, and J. A. Mendes, "Structural and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films deposited by laser ablation on  $\text{Si}(001)$  substrates," (in English), *Vacuum*, Article; Proceedings Paper vol. 82, no. 12, pp. 1437-1440, Aug 2008.

- [164] K. S. Nalwa and A. Garg, "Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite," (in English), *Journal of Applied Physics*, Article vol. 103, no. 4, p. 6, Feb 2008, Art. no. 044101.
- [165] S. Anjum, G. H. Jaffari, A. K. Rumaiz, M. S. Rafique, and S. I. Shah, "Role of vacancies in transport and magnetic properties of nickel ferrite thin films," (in English), *Journal of Physics D-Applied Physics*, Article vol. 43, no. 26, p. 7, Jul 2010, Art. no. 265001.
- [166] P. Silwal, L. Miao, I. Stern, X. L. Zhou, J. Hu, and D. H. Kim, "Metal insulator transition with ferrimagnetic order in epitaxial thin films of spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," (in English), *Applied Physics Letters*, Article vol. 100, no. 3, p. 3, Jan 2012, Art. no. 032102.
- [167] S. S. Parizi, A. Mellinger, and G. Caruntu, "Ferroelectric Barium Titanate Nanocubes as Capacitive Building Blocks for Energy Storage Applications," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 17506-17517, Oct 2014.
- [168] Y. S. Kim, O. L. Smith, M. Kathaperumal, L. R. Johnstone, M. J. Pan, and J. W. Perry, "Enhancement of breakdown strength and energy density in BaTiO<sub>3</sub>/ferroelectric polymer nanocomposites via processing-induced matrix crystallinity and uniformity," *Rsc Advances*, vol. 4, no. 38, pp. 19668-19673, 2014.
- [169] C. Arora, S. Bhattacharya, S. Soni, and P. Maji, "Scanning Electron Microscopy: Theory and Applications," *Essential Techniques for Medical and Life Scientists: A guide to contemporary methods and current applications with the protocols: Part 2*, p. 117, 2020.
- [170] A. Mohammed and A. Abdullah, "Scanning electron microscopy (SEM): A review," in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania, 2018*, vol. 2018, pp. 7-9.
- [171] C. F. E. Sierra, "Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world," *screen*, vol. 9, p. 10, 2019.
- [172] P. Güthner and K. Dransfeld, "Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 9, pp. 1137-1139, 1992.

- [173] E. Soergel, "Piezoresponse force microscopy (PFM)," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 46, p. 464003, 2011.
- [174] R. Valand, S. Tanna, G. Lawson, and L. Bengtström, "A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations," *Food Additives & Contaminants: Part A*, vol. 37, no. 1, pp. 19-38, 2020.
- [175] D. Tsikritsis, E. J. Legge, and N. A. Belsey, "Practical considerations for quantitative and reproducible measurements with stimulated Raman scattering microscopy," *Analyst*, vol. 147, no. 21, pp. 4642-4656, 2022.
- [176] U. König, R. S. Angélica, N. Norberg, and L. Gobbo, "Rapid X-ray diffraction (XRD) for grade control of bauxites," *ICSOBA Proceedings*, vol. 19, p. 11pp, 2012.
- [177] W. H. H. Woodward, "Broadband Dielectric Spectroscopy—A Practical Guide," in *Broadband Dielectric Spectroscopy: A Modern Analytical Technique*, vol. 1375(ACS Symposium Series, no. 1375): American Chemical Society, 2021, pp. 3-59.
- [178] B. D. Kavey, D. Caruntu, V. Mykhailovych, and G. Caruntu, "Ferroelectric monodisperse Ln-doped barium titanate cuboidal nanocrystals prepared by a solvothermal route," *CrystEngComm*, vol. 24, no. 40, pp. 7089-7102, 2022.
- [179] U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, and R. Naik, "High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 58, no. 21, p. 14256, 1998.
- [180] S. Hao, D. Fu, J. Li, W. Wang, and B. Shen, "Preparation and Characterization of Ag-Doped BaTiO<sub>3</sub> Conductive Powders," *International Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2011, p. 837091, 2012/01/18 2011.
- [181] X. Jin, D. Sun, M. Zhang, Y. Zhu, and J. Qian, "Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics," *Journal of Electroceramics*, vol. 22, no. 1, pp. 285-290, 2009/02/01 2009.
- [182] V. Mykhailovych, I-M. Risca, A. Graur, A. Diaconu, A. Rotaru., "Colloidal solution based BaTiO<sub>3</sub> thin films," *14th International Conference on Physics of Advanced Materials September 08-15, 2022, Dubrovnik, Croatia.*, pp. 165-167.
- [183] M. G. Harwood, P. Popper, and D. F. Rushman, "Curie Point of Barium Titanate," *Nature*, vol. 160, no. 4054, pp. 58-59, 1947/07/01 1947.

- [184] Y. P. Mao, S. Y. Mao, Z. G. Ye, Z. X. Xie, and L. S. Zheng, "Solvothermal synthesis and Curie temperature of monodispersed barium titanate nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, no. 2-3, pp. 1232-1238, Dec 2010.
- [185] P. Moradi, E. Taheri-Nassaj, A. Yourdkhani, V. Mykhailovych, A. Diaconu, and A. Rotaru, "Enhanced energy storage performance in reaction-sintered AgNbO<sub>3</sub> antiferroelectric ceramics," *Dalton Transactions*, 10.1039/D3DT00182B vol. 52, no. 14, pp. 4462-4474, 2023.
- [186] W. Swietoslowski and H. Starczewska, "Influence of certain corrections on the results of measurements of the heat of combustion of organic substances," *Bull. Int. Acad. Pol. Sci. Lett. Cl Med*, vol. 1928, pp. 85-97, 1928.
- [187] T. H. Clarke and G. Stegeman, "Heats of combustion of some mono- and disaccharides," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 61, no. 7, pp. 1726-1730, 1939.
- [188] E. F. Westrum Jr, M. Mansson, and N. Rapport, "Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, no. 25, pp. 7296-7299, 1970.
- [189] V. Mykhailovych *et al.*, "Structural, Optical, and Catalytic Properties of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol-Gel Auto-Combustion Method," *Catalysts*, vol. 11, no. 12, p. 1476, 2021.
- [190] V. Mykhailovych *et al.*, "Fabrication and Characterization of Dielectric ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopowders and Thin Films for Parallel-Plate Capacitor Applications," *Micromachines*, vol. 14, no. 9, p. 1759, 2023.
- [191] L. Mao, H. Cui, C. Miao, H. An, J. Zhai, and Q. Li, "Preparation of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from waste tannery solution and effect of sulfate, chloride, and calcium on leachability of chromium," *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 18, no. 3, pp. 573-581, 2015.
- [192] H. Ehrenberg, M. Knapp, C. Baetz, and S. Klemme, "Tetragonal low-temperature phase of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Powder diffraction*, vol. 17, no. 3, pp. 230-233, 2002.

- [193] A. M. Dumitrescu, P. M. Samoila, V. Nica, F. Doroftei, A. R. Iordan, and M. N. Palamaru, "Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples with potential catalytic properties," *Powder Technology*, vol. 243, pp. 9-17, 2013.
- [194] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627-637, 1966.
- [195] E. M. Ewais, A. A. El-Amir, D. H. Besisa, M. Esmat, and B. E. El-Anadouli, "Synthesis of nanocrystalline MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders from industrial wastes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 691, pp. 822-833, 2017.
- [196] A. Lushchik *et al.*, "Distinctive features of diffusion-controlled radiation defect recombination in stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals and transparent polycrystalline ceramics," *Scientific reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1-9, 2020.
- [197] R. Sillars, "The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes," *Journal of the Institution of Electrical Engineers*, vol. 80, no. 484, pp. 378-394, 1937.
- [198] K. W. Wagner, "Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen," *Archiv für Elektrotechnik*, vol. 2, no. 9, pp. 371-387, 1914.
- [199] V. D'Ippolito, G. B. Andreozzi, D. Bersani, and P. P. Lottici, "Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 46, no. 12, pp. 1255-1264, Dec 2015.
- [200] Z. Wang, H. S. C. O'Neill, P. Lazor, and S. K. Saxena, "High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, no. 11, pp. 2057-2061, Nov 2002, Art. no. Pii s0022-3697(02)00194-4.
- [201] Z. V. Marinković Stanojević, N. Romčević, and B. Stojanović, "Spectroscopic study of spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained from mechanically activated ZnO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2-3, pp. 903-907, 2007.
- [202] J. Zuo, C. Y. Xu, B. H. Hou, C. S. Wang, Y. Xie, and Y. T. Qian, "Raman spectra of nanophase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 27, no. 12, pp. 921-923, Dec 1996.



- [203] H. S. C. O'Neill and W. A. Dollase, "Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 20, no. 8, pp. 541-555, 1994/05/01 1994.
- [204] J. Yang, "Structural analysis of perovskite LaCr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 64, no. 3, pp. 281-286, 2008.
- [205] H. Nazli, W. Ijaz, Z. N. Kayani, A. Razi, S. Riaz, and S. Naseem, "In-Situ oxidation time dependent structural, magnetic and dielectric properties of electrodeposited magnesium-iron-oxide thin films," *Materials Today Communications*, vol. 35, p. 106045, 2023/06/01/ 2023.
- [206] B. Behera, P. Nayak, and R. N. P. Choudhary, "Structural and impedance properties of KBa<sub>2</sub>V<sub>5</sub>O<sub>15</sub> ceramics," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 2, pp. 401-410, 2008/02/05/ 2008.
- [207] M. Azam, S. Riaz, A. Akbar, and S. Naseem, "Structural, magnetic and dielectric properties of spinel MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by sol-gel route," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 74, no. 2, pp. 340-351, 2015/05/01 2015.
- [208] K. M. Bato, F. A. Mir, M. S. Abd El-sadek, M. Shahabuddin, and N. Ahmed, "Extraordinary high dielectric constant, electrical and magnetic properties of ferrite nanoparticles at room temperature," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 11, p. 2067, 2013/10/31 2013.

## ДОДАТКИ

### ДОДАТОК 1. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та Scopus:*

1. Moradi, P., Taheri-Nassaj, E., Yourdkhani, A., Mykhailovych, V., Diaconu, A. and Rotaru, A., 2023. Enhanced energy storage performance in reaction-sintered  $\text{AgNbO}_3$  antiferroelectric ceramics. *Dalton Transactions*, 52(14), pp.4462-4474. (Scopus, Web of Science) (Q1)
2. Mihai, L., Caruntu, G., Rotaru, A., Caruntu, D., Mykhailovych, V., Ciomaga, C.E., Horchidan, N., Stancalie, A. and Marcu, A., 2023. GHz-THz Dielectric Properties of Flexible Matrix-Embedded BTO Nanoparticles. *Materials*, 16(3), p.1292. ISSN: 1996-1944 (Scopus, Web of Science) (Q2)
3. Kavey, B.D., Caruntu, D., Mykhailovych, V. and Caruntu, G., 2022. Ferroelectric monodisperse La-doped barium titanate cuboidal nanocrystals prepared by a solvothermal route. *CrystEngComm*, 24(40), pp.7089-7102. (Scopus, Web of Science) (Q2)
4. Mykhailovych, V., Kanak, A., Cojocaru, Ş., Chitoiu-Arsene, E.D., Palamaru, M.N., Iordan, A.R., Korovyanko, O., Diaconu, A., Ciobanu, V.G., Caruntu, G. and Lushchak, O., 2021. Structural, Optical, and Catalytic Properties of  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method. *Catalysts*, 11(12), p.1476. (Scopus, Web of Science) (Q2)

*Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації*

5. Михайлович В.В., Михайлович М.П., Фочук П.М., Халавка Ю.Б., 2020, Вплив температури горіння хелатно-зв'язувального агента на морфологію наночастинок  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , Науковий вісник Чернівецького університету. - Випуск 827.: Хімія. – Чернівці, 2020 – сторінки -23-27

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. V. Mykhailovych, G. Caruntu, I-M. Risca, A. Graur, A. Diaconu, A. Rotaru. Colloidal solution based BaTiO<sub>3</sub> thin films, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 08-15, 2022, Dubrovnik, Croatia. P. 165-167.
2. V. Mykhailovych, A. Graur, A. Diaconu, Y. Khalavka, A. Rotaru. Multiferroic Materials as Active Components for Electronic Devices. *IX International Scientific-Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems* 21-23 October 2021, Chernivtsi-Suceava (Ukraine-Romania). P. 48.
3. V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Mykhailovych, etc., Synthesis of uniform ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spherical nanoparticles: *Nanotechnology and nanomaterials*: Abstract book of international research and practice conference, 27-30 August 2019. Lviv, Ukraine. P. 263.
4. Михайлович В.В., Михайлович М.П., Канак А.І., Халавка Ю.Б. Дослідження впливу температури та часу термообробки на морфологію наночастинок ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Лашкарьовські читання – 2019*, 3-5 квітня 2019, Київ, Україна, с. 27 – 28.
5. V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Starchuk., P. Fochuk. Synthesis of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with certain size and morphology, *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials*, 27 – 30 August 2018. Kyiv, Ukraine, P. 237.
6. Михайлович В., Михайлович М., Канак А., Халавка Ю., Фочук П. Синтез та характеристика наночастинок CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*: Збірник наукових праць, Львів, 2-5 червня 2019 року. Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2019. с. 351.

## ДОДАТОК 2

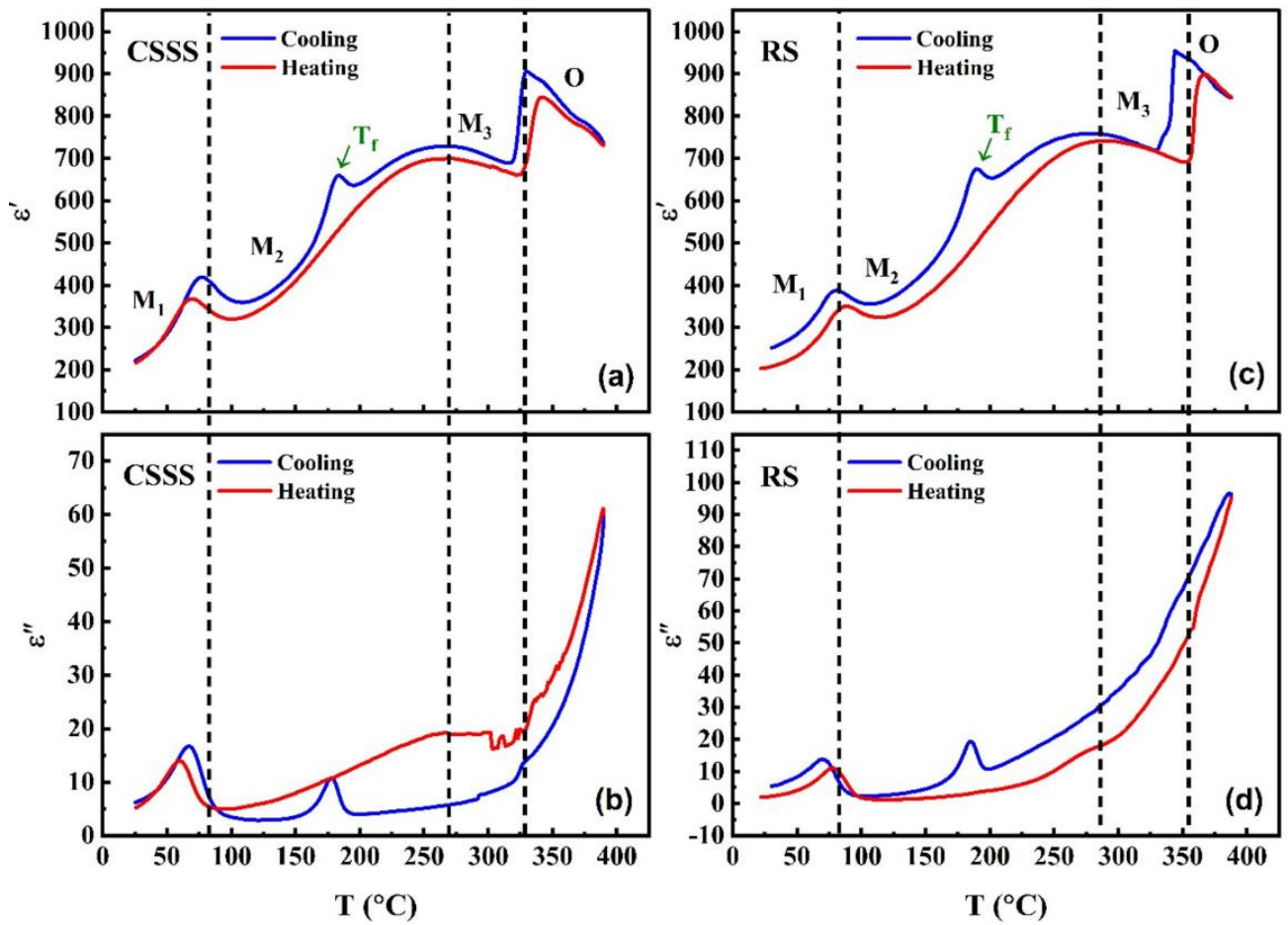


Рис.А1. Температурна залежність дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) частин діелектричної проникності при 10 кГц для зразка ТФМС (а і b) та зразка РС (с і d), відповідно.[185]