

Бондаренко Т.Н.¹, к.ф.-м.н., с.н.с., Ильків А.В.², асп

¹ - Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, e-mail: rs@ipms.kiev.ua

² - Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт”, г. Киев, e-mail: b_ilkiv@ukr.net

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ CaTiO_3 – ОСНОВЫ МНОГИХ ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Bondarenko T.N.¹, Ilkiv O.V.²

¹ - PhD, senior research fellow, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Kyiv, Ukraine, e-mail: rs@ipms.kiev.ua

² - National technical university “Kyiv polytechnical institute”, Kyiv, e-mail: b_ilkiv@ukr.net

ELECTRONIC STRUCTURE OF CALCIUM TITANATE CaTiO_3 , THE BASE MATERIAL FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS

Представлены результаты исследования электронного строения оксидного соединения CaTiO_3 , которое является диэлектриком с довольно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 170$ при комнатной температуре). CaTiO_3 находит широкое применение как компонент материалов со специфическими свойствами (пьезомультиферроиков и др.), а также как компонент многих функциональных материалов, представляющих собой твердые растворы замещения на основе CaTiO_3 . Этот титанат используется в химической промышленности и является перспективным материалом для солнечных батарей. Использованные образцы CaTiO_3 получены по ресурсосберегающей технологии. Изучено строение валентной зоны CaTiO_3 методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии.

***Ключевые слова:** ресурсосберегающая технология, функциональные материалы, оксидный керамический материал, электронное строение, материал для солнечных батарей.*

Введение

Многие свойства веществ (особенно – оптические и электрофизические) в значительной мере связаны не только с их составом, но также и с их кристаллической структурой и электронным строением. Наличие полной картины электронного строения ряда веществ является полезным фактором при создании новых материалов с заданными свойствами.

Объектом изучения данной работы было соединение CaTiO_3 (по сути – оксидный материал).

CaTiO_3 открывает ряд титанатов состава ATiO_3 ($A=\text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$). Этот ряд включает вещества, являющиеся диэлектриками, пьезоэлектриками,

проявляют сегнетоэлектрические (BaTiO_3 , PbTiO_3) и ценные оптические свойства (SrTiO_3).

CaTiO_3 имеет кристаллическую структуру типа перовскита, для которой характерно наличие титансодержащих кислородных октаэдров. Тип кристаллической решётки при комнатной температуре орторомбический, однако искажения столь малы, что во многих случаях сингонию CaTiO_3 считают практически кубической. Пространственная группа $R\bar{3}m$.

Титанат кальция можно получить несколькими способами. Из смеси CaCO_3 - TiO_2 – твердофазным синтезом путём спекания CaCO_3 с TiO_2 при температуре 1100-1200⁰С. Из смеси CaO - TiO_2 это вещество можно получить методами золь-гель, термальным и гидротермальным, а также механохимическим синтезом с использованием трёх прекурсоров окиси кальция – CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 и TiO_2 . Указанный метод используется как альтернативный по отношению к методам золь-гель и термальному.

Применяется и метод совместного осаждения гидрокарбонатов (или нитратов, хлоридов кальция и титана) при использовании осадителя $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в водном растворе аммиака и с последующей термообработкой полученной шихты. Этот метод можно отнести к ресурсосберегающим. Он обеспечивает снижение температуры синтеза и энергозатрат в целом, а также позволяет экономить большое количество воды при промывке продукта. Характерной чертой метода является обеспечение высокой гомогенности полученной шихты и более равномерное распределение добавок в конечном продукте. Смешения исходных компонентов происходит на ионно-молекулярном уровне. Это обуславливает высокий уровень и высокую воспроизводимость электрофизических свойств материалов.

Порошки, полученные методом совместного осаждения обладают хорошей спекаемостью при получении керамических изделий.

Исследуемые образцы титаната кальция были получены этим методом.

Титанат кальция является диэлектриком с довольно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon - 170$ при комнатной температуре). Спектр применения этого вещества широк. Оно используется как основа для создания керамических материалов, применяющихся для изготовления конденсаторов, как компонент материалов со специфическими свойствами (пьезомультiferроиков и т.п.), а также во многих функциональных материалах. CaTiO_3 используется также в качестве основы твёрдых растворов замещения, в которых катионы титана или кальция замещаются ионами 3d-переходных металлов, что позволяет регулировать уровень диэлектрической проницаемости, электросопротивления, позволяет изменить величину диэлектрических потерь и т.д. Этот титанат можно использовать и как основу материалов для фотокатализаторов, применяющихся в химической промышленности. С 2009г CaTiO_3 начал использоваться в качестве компонента фотоэлементов с перспективой замены кремния в солнечных батареях, что резко снижает материальные затраты на их производства.

В итоге можно констатировать: CaTiO_3 в составе керамик, в виде порошков и покрытий широко применяется в электротехнической, химической и других отраслях промышленности, является перспективным материалом для использования в альтернативной энергетике. Таким образом, изучение электронного строения этого вещества является актуальной задачей.

Одними из первых работ, где изучалось электронное строение CaTiO_3 методом рентгеновской спектроскопии, были публикации [1-5]. В [1, 4, 5] авторами были получены К-спектры поглощения титана, характеризующие распределение вакантных p -состояний этого элемента и зарядность на его ионах в CaTiO_3 . В этом соединении [2, 3] были получены спектры испускания титана, включая $K\beta_5$ -полосу, связанную своим происхождением с p -состояниями титана, находящимися в валентной зоне (p -электронами этого элемента). Однако недостаточное разрешение прибора позволило отобразить форму этого распределения лишь в самом общем виде. Дальнейшее изучение CaTiO_3 в ряду титанатов состава ATiO_3 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) и других титаносодержащих веществ проводилось в [6], где были получены $K\alpha_1, K\alpha_2, K\beta_1$ -линии титана, позволившие судить о зарядности на его ионах. Полученная с хорошим разрешением $K\beta_5$ -полоса титана, позволила с большей точностью, чем в [2, 3], судить о распределении $Ti p$ -состояний в валентной зоне CaTiO_3 .

Однако для полного представления об электронном строении вещества желательно наличие рентгеновских спектров различных серий, полученных в каждом компоненте изучаемого вещества. Спектры различных серий, излучаемые ионом при переходе электронов из валентной зоны на внутренние уровни, характеризуют энергетическое распределение электронов различной симметрии в валентной зоне.

Для выяснения полной картины строения валентной зоны некоторых титанатов состава ATiO_3 одним из авторов этой статьи было начато фронтальное исследование строения валентной зоны некоторых титанатов состава ATiO_3 методом рентгеновской спектроскопии [7]. Впервые были получены ультрамягкие спектры в компонентах этих веществ [8, 9]. Привлечение данных рентгеноэлектронного метода сделало бы возможным совмещение этих спектров в единой энергетической шкале, что позволило бы детально характеризовать строение валентной зоны изучаемого объекта.

Цель

В связи со всем изложенным, целью данной работы было комплексное и детальное исследование электронного строения титаната кальция методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии [10, 11].

Методика исследования

Рентгеновские спектры (полосы) $TiL\alpha$ -, $CaL\alpha$ - и $OK\alpha$ - были получены нами на ультрадлинноволновом спектрометре РСМ-500 с использованием

дифракционной решётки (600 штрихов/мм) с радиусом изгиба 6026 мм и золотым покрытием. Рентгеноэлектронные спектры получены на спектрометре HP5950 с использованием монохроматического излучения $AlK\alpha_{1,2}$ - (1486,6 эВ) и низкоэнергетической электронной пушки для компенсации зарядки образцов во время регистрации спектров при вакууме 1 мктор и комнатной температуре. Образцы приготавливались в виде мелкодисперсного порошка, впрессованного в индиеву подложку. Энергии связи электронов измерены по отношению к $1s$ -уровню электронов углеводов.

Результаты исследований

Форма спектров титана, помещённых на рис. 1, указывает на изменения, происходящие в энергетическом распределении в валентной зоне ds - (в основном d -) электронов этого элемента при переходе от чистого металла к TiO_2 и далее – к $CaTiO_3$. Энергетический интервал, содержащий d -электроны титана, в TiO_2 и $CaTiO_3$ значительно шире такового для титана металлического (соответственно, ширина около 8-9 и 22-23 эВ). Форма распределения существенно изменяется. В то же время наблюдается заметное сходство в форме распределения Tid -электронов в TiO_2 и в $CaTiO_3$.

Форма $K\alpha$ -спектров кислорода, характеризующих распределение p -электронов этого элемента в валентной зоне, свидетельствует о том, что ширина и форма этого распределения в TiO_2 и $CaTiO_3$ в целом сходна, однако распределению в титанате присущи некоторые особенности, практически отсутствующие в спектре TiO_2 (тонкая структура низкоэнергетической части спектра в $CaTiO_3$ (рис. 1б)).

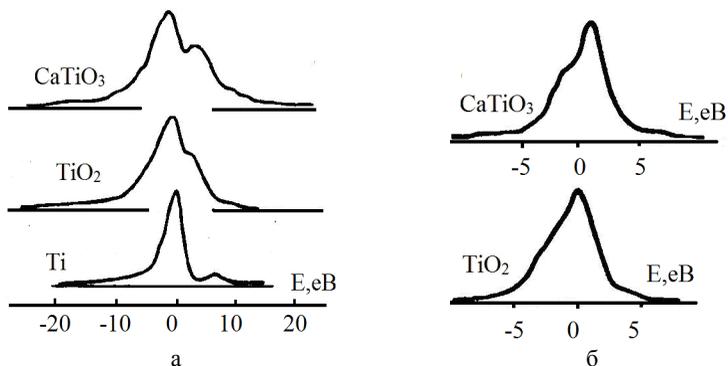


Рис. 1. $TiLa$ –полосы в титане металлическом, TiO_2 (рутиле) и в $CaTiO_3$ (а). За нуль энергии условно принято положения $TiLa$ –полосы в титане металлическом. Спектры приведены без учета их относительного положения в шкале энергий. OKa -полосы в TiO_2 и в $CaTiO_3$ (б). За нуль энергии условно принято положения OKa –полосы в TiO_2 . Спектры приведены без учета их относительного положения в шкале энергий.

На рис. 2 показано совмещение рентгеновских спектров CaTiO_3 , выполненное с привлечением данных рентгеноэлектронной спектроскопии об энергии связи основных уровней всех трёх компонентов вещества. $L\alpha$ -полосы кальция и титана, $OK\alpha$ -полосы кислорода и рентгеноэлектронный спектр валентной зоны (простирающийся фактически до спектра $\text{Ca}3p$ -уровня) оригинальны (рис. 3). $\text{Ti}K\beta_5, \text{Ti}K\beta''$ -полосы взяты из [12]. К-край поглощения титана взят из [5].

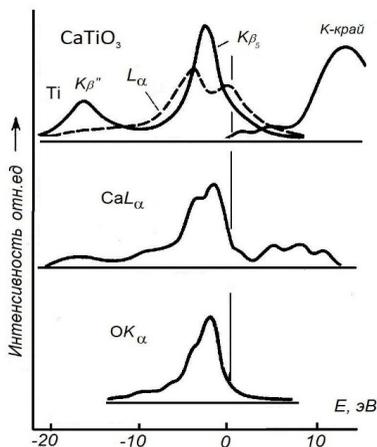


Рис. 2. Совмещённые рентгеновские спектры титана, кальция и кислорода в CaTiO_3 . Интенсивность спектров в относительных единицах. По оси абсцисс – энергия в электронвольтах. В верхней части рисунка: сплошной линией обозначены К-спектры титана ($\text{Ti}K\beta_5, \text{Ti}K\beta''$ -полосы и К-спектры поглощения). Штриховой линией обозначена $L\alpha$ -полоса

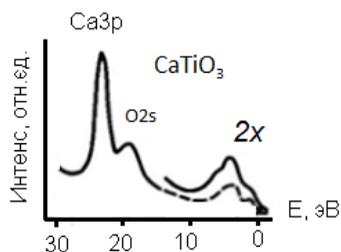


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры валентной зоны и $\text{Ca}3p$ -уровня в CaTiO_3 . Интенсивность спектров в относительных единицах. По оси абсцисс – энергия связи в электронвольтах

CaTiO_3 составляет примерно 22-23 эВ. Это подтверждается рентгеноэлектронными спектрами (проведено выделение $\text{O}2s$ -спектра, находящегося на склоне $\text{Ca}3p$ -линии). Валентная зона состоит из двух подзон: верхней и

нижней. Ширина верхней подзоны около 6-8 эВ, а нижней около 5-6 эВ.

Совмещение спектров (рис. 2) свидетельствует о том, что во всей валентной зоне присутствуют *d*- и *p*-электроны титана. Вблизи потолка валентной зоны они концентрируются. Распределения *Ti**d*-электронов имеет в верхней части валентной зоны два максимума. В этой же области распределение *p*-электронов этого элемента имеет яркий максимум. У дна валентной зоны находится более слабый максимум, отображаемый *TiKβ*''-полосой.

Форма и положение *Lα*-полосы кальция показывают, что *d*- электроны этого элемента (как и титана) присутствуют во всей валентной зоне CaTiO_3 , концентрируясь у её потолка и имея слабый максимум у её дна.

Форма спектра *OKα* и его положение свидетельствуют о концентрации *p*-электронов кислорода у потолка валентной зоны.

Таким образом, электроны, находящиеся в верхней части (верхней подзоне) валентной зоны, вносят основной вклад в межатомное взаимодействие в CaTiO_3 . Электроны нижней подзоны участвуют в слабом взаимодействии *O2s*–*Cad*, *O2s*–*Tip*, *d*-электронов.

Полученные результаты могут быть использованы для проверки корректности теоретических расчетов электронного строения CaTiO_3 .

Выводы

1. Выявлены характерные черты электронного строения соединения CaTiO_3 – основы многих промышленно важных материалов.

2. Определены параметры валентной зоны CaTiO_3 и её структура. Показано, что валентная зона практически состоит из двух подзон: верхней и нижней. В верхней концентрируются валентные электроны всех трёх компонентов вещества, осуществляющие межатомное взаимодействие в CaTiO_3 . В нижней подзоне локализуются *2s*- электроны кислорода, гибридизирующиеся с *Tip*, *d*- и *Cad*- валентными электронами.

3. Установлено, что ширина валентной зоны определяется положением *O2s*-уровня относительно потолка валентной зоны.

4. Прослежены изменения в форме и ширине распределения валентных *d*-электронов титана при переходе от титана металлического к TiO_2 и CaTiO_3 .

5. Показан генезис электронного строения CaTiO_3 путём сопоставления рентгеновских спектров этого соединения и диоксида титана TiO_2 , используемого при синтезе этого титаната.

6. Наличие общих черт в распределении *d*-электронов титана в валентной зоне CaTiO_3 и TiO_2 , а также, аналогично, наличие общих черт в распределении *O2p*-электронов, связано с тем, что в кристаллических структурах титаната и диоксида титана (рутила) имеются титансодержащие кислородные октаэдры. В CaTiO_3 октаэдры почти совершенны; в TiO_2 октаэдры искажены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Е. Вайнштейн [и др.] // ДАН СССР. – 1955. - №2. – С. 943-946.
2. Э.Е. Вайнштейн [и др.] // Изв. АН СССР. сер. физ. – 1956. - №7. - С. 784-789.
3. Э.Е. Вайнштейн [и др.] // ДАН СССР. – 1957.-№4. – С. 597-600.
4. Э.Е. Вайнштейн [и др.] // ДАН СССР. – 1958. – №2. – С. 201-203.
5. Э.Е. Вайнштейн [и др.] // Науч. записки кафедры матем., физ. и естеств., Одесский пединститут. Одесса. – 1959. – № 24. – С. 29-33.
6. Блохин М.А. Изв. АН СССР / М.А. Блохин, А.Т. Шуваев // Серия физическая. – 1962.– № 3. – С. 429-432.
7. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей / М.А. Блохин. - М.: Наука. 1957. – 518 с.
8. Бондаренко Т.Н. [и др.] // Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству. Тезисы докладов. Ростов-на-Дону. – 1979. – часть II. – С. 52.
9. Bondarenko T. // Ferroelectrics. 2001. – №254. – P. 319-328.
10. Зигбан К. Электронная спектроскопия / К.Зигбан. – М.: МИР. 1971. – 493 с.
11. Немошкаленко В.В. Алёшин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов / В.В. Немошкаленко, В.Г. Алёшин. - Киев: Наукова думка. 1983. – 288 с.
12. Шуваев А.Т., Кандидат. дис. / Шуваев А.Т. – Ростов-на-Дону. 1964. – 197 с.

REFERENCES

1. Weinstein E. Ye. [et al], DAN SSSR, 1955, No 2, pp. 943-946. (in Russian)
2. Weinstein E. Ye. [et al], Izvestija AN SSSR.ser.fiz, 1956, No 7, pp. 784-789. (in Russian)
3. Weinstein E. Ye. [et al], DAN SSSR, 1957, No 4, pp. 597-600. (in Russian)
4. Weinstein E. Ye. [et al], DAN SSSR, 1958, No 2, pp. 201-203. (in Russian)
5. Weinstein E. Ye.[et al], Nauchn. zapiski kafedry matem., fiz. i estestv., Odesskij pedinstitut, Odessa, 1959, No 24, pp. 29-33. (in Russian)
6. Blokhin M.A., Shuvajev A.T., Izvestija AN SSSR ser. fiz, 1962, No 3, pp. 429-432. (in Russian)
7. Blokhin M.A., 1957. Fizika rentgenovskih luchej [Physics of X-rays], Moscow, Nauka, 518 p. (in Russian)
8. Bondarenko T.N. [et al], Vsesojuznoje soveshchanie po segnetoelectrichestva. Tezisu dokladov, Rostov-na-Donu, 1979, Part II, .52. (in Russian)
9. Bondarenko T. Ferroelectrics. 2001.- №254, pp.319-328.
10. Siegbahn K. ESCA. Moscow: MIR, 1971.-493p. (in Russian)
11. Nemoshkalenko V.V. Electronnaja spektroskopija. Kiev: Naukova dumka, 1983. – 288 p. (in Russian)
12. Shuvajev A.T., Dissertation.cand. / Shuvajev A.T., – Rostov-na-Donu. - 1963. 95 c. (in Russian)

Бондаренко Т.М., Ільків О.В. Електронна будова титаната кальцію СаТіО₃-основи багатьох промислово важливих матеріалів.

Представлені результати дослідження електронної будови оксидної сполуки СаТіО₃, яка є діелектриком з досить високою діелектричної проникністю (ϵ - 170 при кімнатній температурі). СаТіО₃ знаходить широке застосування як компонент матеріалів зі специфічними властивостями (п'єзогальванопровідності та ін.), а також як компонент багатьох функціональних матеріалів, що представляють

собою тверді розчини заміщення на основі CaTiO_3 . Цей титанат використовується в хімічній промисловості і є перспективним матеріалом для сонячних батарей. Використані зразки CaTiO_3 отримані за ресурсозберігаючою технологією. Вивчено будову валентної зони CaTiO_3 методами рентгенівської та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Ключові слова: ресурсозберігаюча технологія, функціональні матеріали, оксидний керамічний матеріал, електронна будова, матеріал для сонячних батарей.

Bondarenko T.N., Ilkiv O.V. Electronic structure of calcium titanate CaTiO_3 , the base material for industrial applications

The results of investigation of electronic structure are presented for the oxide compound CaTiO_3 that is an insulator with a relatively high permittivity (ϵ - 170 at room temperature). CaTiO_3 is widely used as a component of materials with specific properties (piezomultiferroics, etc.) and as a component of many functional materials, which are substitution solid solutions based on CaTiO_3 . This titanate is used in the chemical industry and is a promising material for solar cells. The investigated CaTiO_3 samples were prepared by resource saving technology. The valence band structure of CaTiO_3 was studied by X-ray and X-ray photoelectron spectroscopy.

Comprehensive and detailed investigation of the electronic structure was carried out for calcium titanate CaTiO_3 which is the base of materials for many different branches of industry. Oxide materials have been investigated by X-ray and X-ray photoelectron spectroscopy methods.

The electronic structure of valent zone of CaTiO_3 has been determined by comparison of the spectra of CaTiO_3 and oxide TiO_2 used for many synthesis technologies of CaTiO_3 . The results may be used for estimation of theoretical calculations accuracy of CaTiO_3 electronic structure.

The X-ray and X-ray photoelectron spectra have been obtained by authors and ensured calculation of the valence band parameters and it's subzones in CaTiO_3 , that is recently become a cheaper alternative of silicon in solar cells.

Keywords: resource saving technology, functional materials, oxide ceramic material, electronic structure, material for solar cells.