

УДК 544.014: 546.05

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

© 2024 г. А. А. Гусев<sup>1, \*</sup>, И. П. Раевский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики и физический  
факультет Южного федерального университета,  
пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: gusev@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Исследовано влияние механической активации на синтез индия-танталата свинца и на формирование фаз перовскита и пироклора как в процессе механохимического синтеза, так и при последующем обжиге. Для снижения электропроводности керамики в шихту вводился карбонат лития, который стабилизирует структуру перовскита. Синтез образцов  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  проводился при добавках карбоната лития 1–3 мас.% (сверх стехиометрии) и временах обжига 30 мин–2 ч. Описаны условия получения монофазы перовскита при использовании добавок карбоната лития и различных температурах обжига. Показано, что последовательность введения реагентов в шихту и их активация оказывают существенное влияние на синтез продукта и формирование фазы перовскита. Проведено сравнение различных способов такой подготовки, отличающихся режимами механической активации и условиями введения компонентов. Установлены оптимальные условия, позволяющие получить пьезокерамику с наибольшим количеством фазы перовскита и максимальной плотностью. По результатам исследований получен патент на изобретение.

**Ключевые слова:** механоактивация, механохимический синтез, кристаллическая структура, перовскит, пироклор, спекание, рентгенофазовый анализ

**DOI:** 10.31857/S0002337X24040039, **EDN:** NAQAVO

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей нашей работе по данной тематике [1] были рассмотрены ранее описанные в литературе методы синтеза индия-танталата свинца [2–5]. Также были представлены наши результаты исследования влияния механохимической активации и последующего спекания на формирование структуры перовскита  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ . Особенности работы активатора и условия футеровки шаров для предотвращения намола описаны в работах [6, 7]. Были рассмотрены следующие способы синтеза: синтез  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  из оксидов без стабилизирующих добавок; различное время обжига образцов; горячее прессование; синтез  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  с использованием предварительно синтезированного прекурсора  $\text{InTaO}_4$ ; синтез стабилизированного оксидом бора  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ .

Целью данного исследования является получение однофазного  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  со структурой перовскита с использованием  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в качестве

стабилизирующей добавки механохимическим синтезом с последующим спеканием.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза указанного материала служили порошки  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  качества не хуже «х.ч.» Условия активации, спекания порошков и методы анализа подробно описаны в работе [1].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

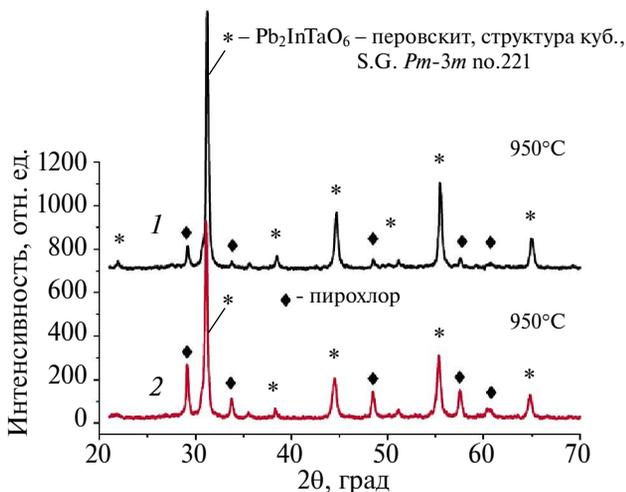
**1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии, время обжига 2 ч.** Данный синтез проводился двумя различными способами.

В способе 1 карбонат лития добавлялся в смесь оксидов индия и тантала, состав тщательно усреднялся в ступке, а затем проводилась активация в течение 10 мин. После этого в полученную смесь добавлялся оксид свинца и активация проводилась еще 10 мин.

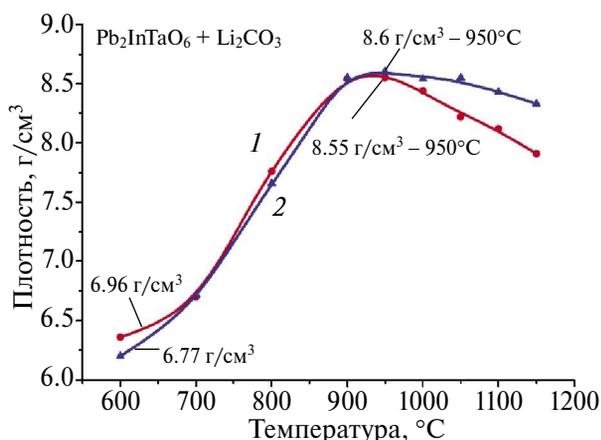
В способе 2 оксиды индия и тантала активировались 10 мин. Карбонат лития добавлялся в оксид свинца, все тщательно усреднялось в ступке, а затем их смесь добавлялась в уже активированные оксиды индия и тантала и активация проводилась еще 10 мин.

В результате обжига образцов при температуре 950°C в обоих случаях получились образцы с максимальной плотностью и наибольшим содержанием фазы перовскита. В способе 1 содержание фазы перовскита составляет 79%, а в способе 2 – 93% (см. рис. 1 и 2). Это максимальное количество фазы перовскита, полученного в данных исследованиях. Поэтому в дальнейших исследованиях использовался для подготовки шихты способ 2.

**1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии, время обжига 1 ч.** При спекании образцов до 800°C формируется



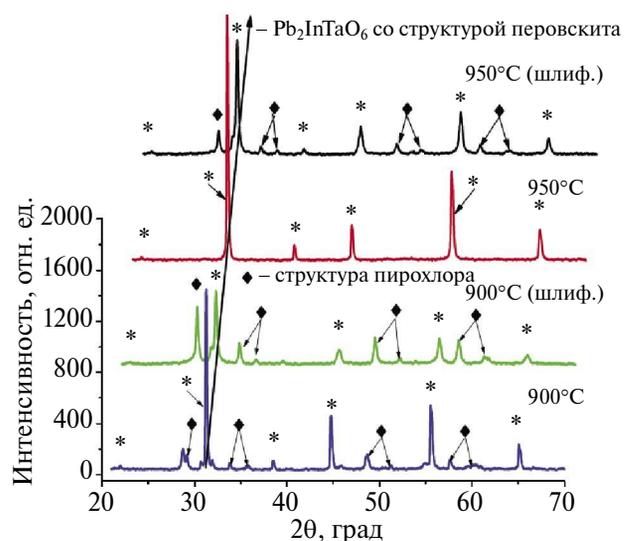
**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов, приготовленных по способам 1 и 2, после обжига при 950°C.



**Рис. 2.** Плотность образцов, приготовленных по способам 1 и 2, в зависимости от температуры обжига.

мируется двухфазная система перовскит–пирохлор с преобладанием пирохлорной фазы. В случае обжига при 900°C, как следует из рис. 3, формируется преимущественно фаза перовскита с небольшим количеством фазы пирохлора. После шлифования образца появляется заметное количество фазы пирохлора. После обжига в интервале температур от 950 до 1050°C формируется только фаза перовскита, однако после шлифовки появляется фаза пирохлора, при этом чем при больших температурах обжигаются образцы, тем больше фазы пирохлора в них присутствует. При повышении температуры до 1100°C на нешлифованном образце появляется фаза пирохлора, а на шлифованном она преобладает. При обжиге при 1150°C наблюдается только фаза пирохлора с небольшим количеством оксида свинца  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (фазы 2).

**1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии, время обжига 30 мин.** Как следует из полученных результатов (рис. 4, табл. 1), фаза перовскита начинает формироваться с наружной поверхности образца. На поверхности образцов, спеченных в интервале температур от 950 до 1050°C, формируется только фаза перовскита, но на шлифованных образцах присутствует и фаза пирохлора. Вероятно, не хватает времени для формирования фазы перовскита по всей толщине образца. Однако чем при больших температурах обжигаются образцы, тем больше фазы перовскита в них остается. В табл. 1 представлено количество фазы перовскита в зависимости от температуры обжига и величины сошлифовки образца.



**Рис. 3.** Дифрактограммы нешлифованных и шлифованных образцов, содержащих 1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига в течение 1 ч при температурах 900, 950°C.

**Таблица 1.** Количество фазы перовскита в зависимости от температуры обжига и величины сошлифовки образца

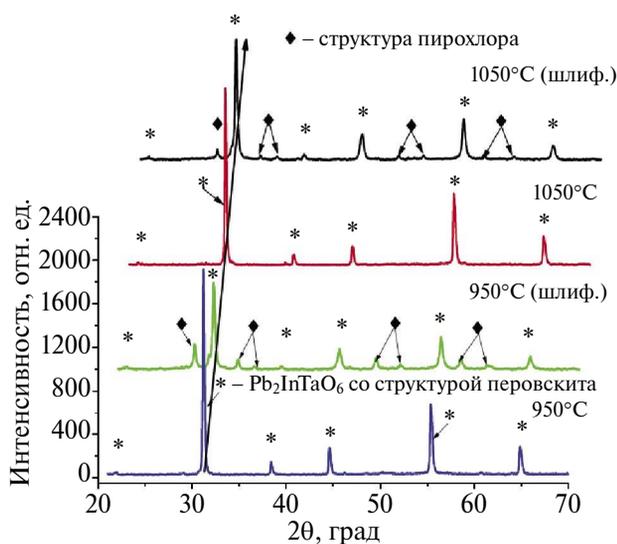
Температура обжига, °С	Кол-во фазы перовскита в нешлифованных образцах, %	Величина сошлифовки, мм	Кол-во фазы перовскита после шлифовки, %
900	90	0.05	45
950	100	0.05	78
950	100	0.156	32
1000	100	0.05	90
1050	100	0.05	94

Обжиг образцов при температуре выше 1100°С приводит к сильному налипанию засыпки на поверхность образцов и началу их разрушения.

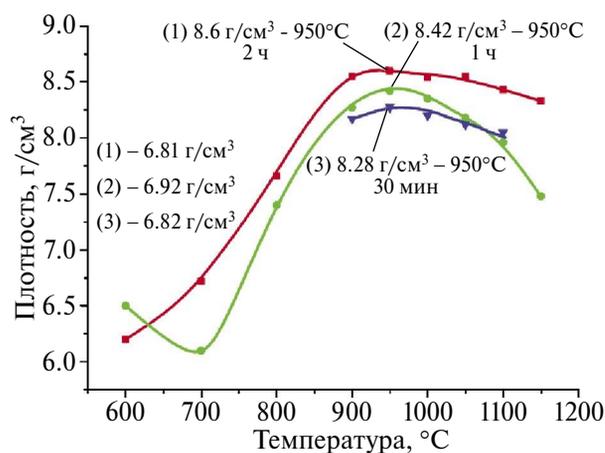
Как следует из данных, представленных на рис. 5, наиболее плотные образцы получены при спекании в течение 2 ч.

На рис. 6 показана поверхность образцов после обжига при 950 и 1000°С в течение 30 мин.

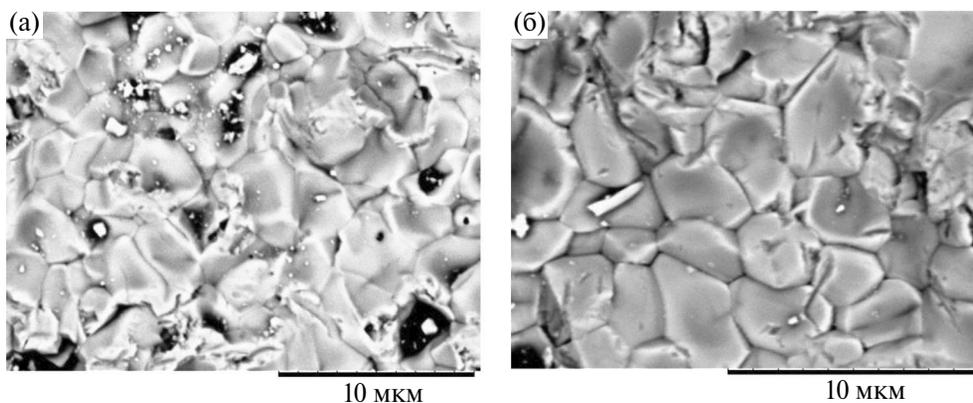
**2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии, время обжига 2 ч.** На рис. 7 представлены дифрактограммы образцов после обжига в интервале температур от 900 до 1150°С. На дифрактограм-



**Рис. 4.** Дифрактограммы нешлифованных и шлифованных образцов, содержащих 1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига в течение 30 мин при температурах 950, 1050°С.



**Рис. 5.** Зависимости плотности от температуры обжига образцов, содержащих 1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига в течение 30 мин, 1 и 2 ч.



**Рис. 6.** Микрофотографии образцов после обжига при 950 (а) и 1000°С (б) в течение 30 мин, содержание  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 1 мас.%.

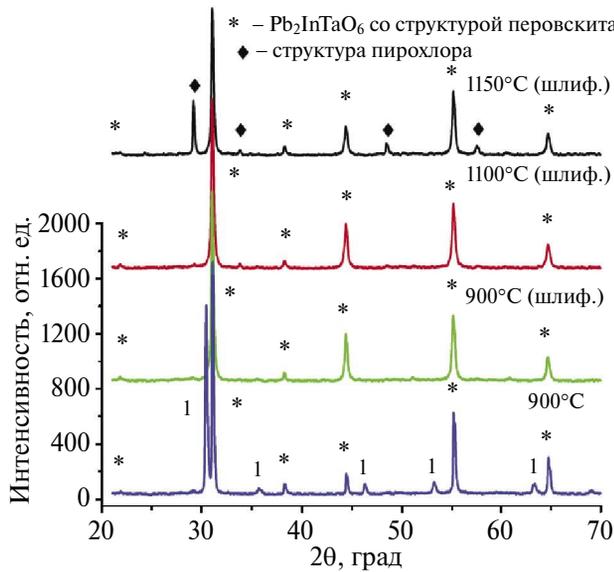


Рис. 7. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига в течение 2 ч при 900°C – нешлифованный образец, 900, 1100, 1150°C – шлифованные образцы.

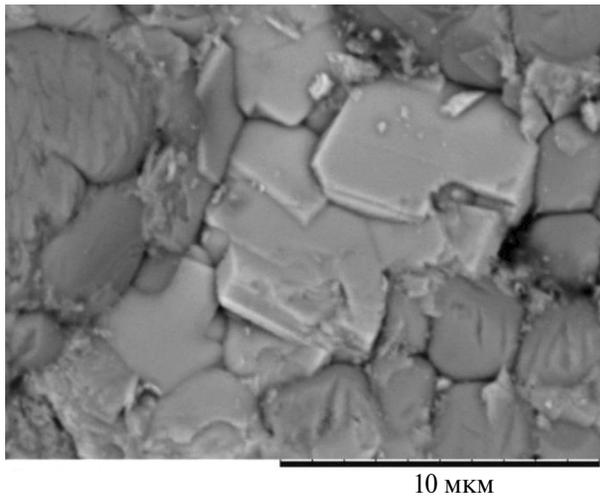


Рис. 8. Микрофотография образца после обжига при 950°C в течение 2 ч.

мах нешлифованных образцов присутствуют две фазы – перовскита и поверхностной фазы 1, рефлексы которой свидетельствуют о формировании тетрагональной структуры перовскита. Количество этой фазы с увеличением температуры обжига заметно снижается. После шлифовки данные образцы имеют только фазу кубического перовскита (на рисунке помечена звездочками). Нешлифованные образцы после обжига при 1150°C двухфазны, при этом содержание фазы перовскита 96%, остальное – фаза пирохлора.

Шлифованные образцы после обжига при 1150°C также двухфазны, при этом содержание фазы перовскита 73%, остальное – фаза пирохлора. Беспримесная фаза перовскита наблюдается у шлифованных образцов в интервале температур от 900 до 1100°C. На рис. 8 показана поверхность образца после обжига при 950°C в течение 2 ч. Светлые кристаллы принадлежат тетрагональной фазе перовскита.

**2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии, время обжига 1 ч.** В случае спекания образцов при температуре 800°C (рис. 9) образуются фазы перовскита, пирохлора и фаза 1. Ее количество с ростом температуры спекания снижается, а на шлифованных образцах она отсутствует (т.е. она формируется на поверхности). После обжига при 900°C фаза пирохлора отсутствует, но наблюдаются рефлексы фазы 1, а шлифованный образец имеет структуру кубического перовскита.

При спекании образцов выше температуры 950°C (на рис. 10 представлена фотография этого образца) фаза пирохлора уже не образуется, но фаза 1 присутствует, однако ее количество с ростом температуры спекания снижается, а количество кубического перовскита увеличивается (см. рис. 11). Во всех случаях после шлифовки образцов, начиная с температуры 900°C (этот нешлифованный образец содержит около 1.5% пирохлора), наблюдается только структура перовскита. В случае обжига при 1100°C даже нешлифованный образец имеет структуру перовскита без всяких посторонних фаз. В шлифованных образцах после обжига при 1150°C снова появляется структура пирохлора (около 4%).

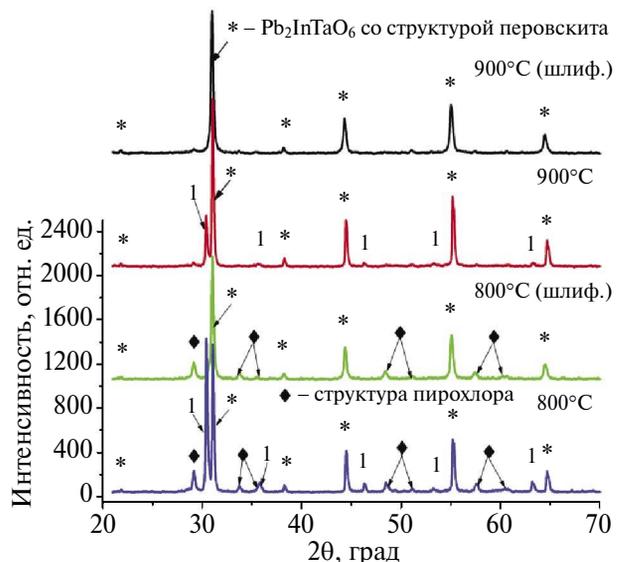


Рис. 9. Дифрактограммы нешлифованных и шлифованных образцов, содержащих 2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига в течение 1 ч при температурах 800, 900°C.

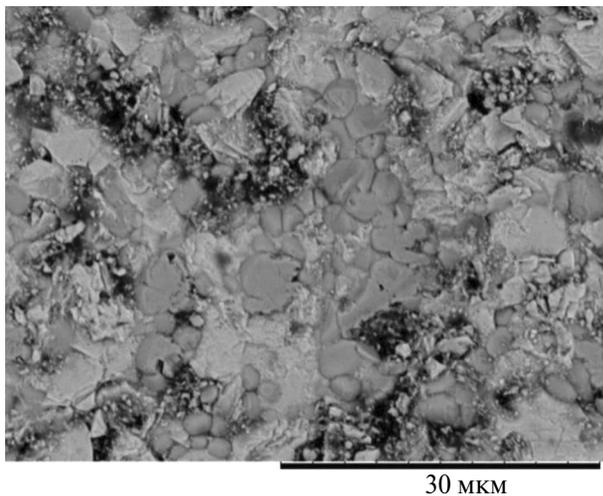


Рис. 10. Микрофотография образца, содержащего 2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

На рис. 12 показана поверхность образцов после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Это классическая поверхность структуры перовскита. На рис. 13 показана зависимость плотности от температуры обжига образцов, содержащих 2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , в течение 1 и 2 ч.

Видно, что наиболее плотные образцы получаются после обжига в течение 2 ч.

**3 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии, время обжига 2 ч.** Образцы обжигались в интервале тем-

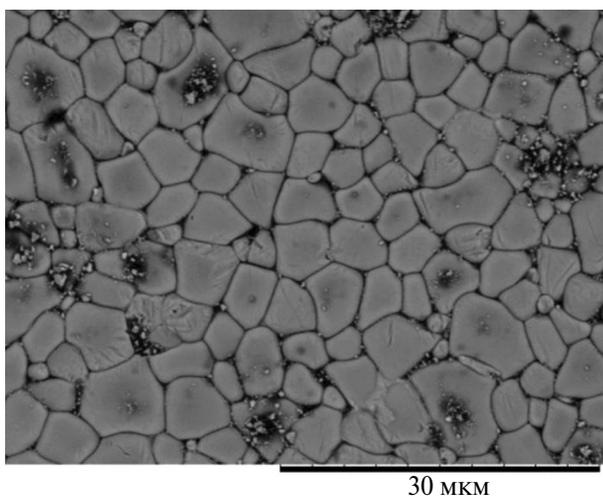


Рис. 12. Поверхность образца, содержащего 2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

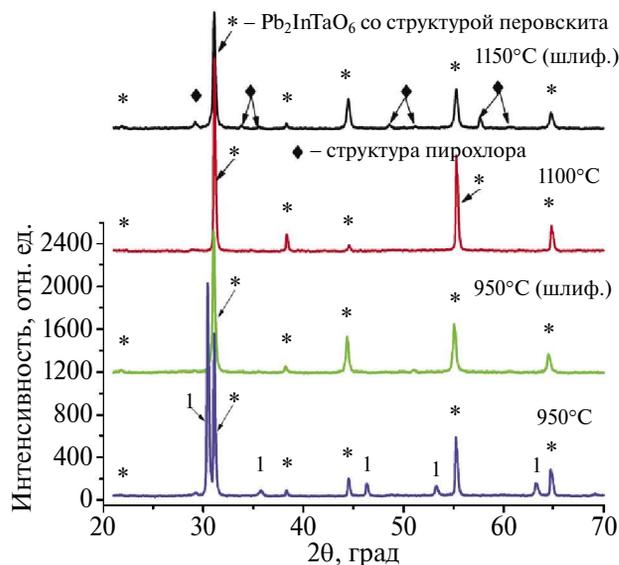


Рис. 11. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига в течение 1 ч при температурах  $950^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  – нешлифованные образцы,  $950^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$  – шлифованные образцы.

ператур от  $600$  до  $1150^\circ\text{C}$ . Максимальное количество фазы перовскита, около 60%, получено после обжига образцов при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , содержание фазы пироклора 36%, фазы 1 – 4%. После шлифовки образца соотношение фаз следующее: перовскита – 6.5%, пироклора – 85.5%, фазы 1 – 8%.

При данных содержании карбоната лития и временах обжига однофазные образцы со структурой перовскита получить не удалось.

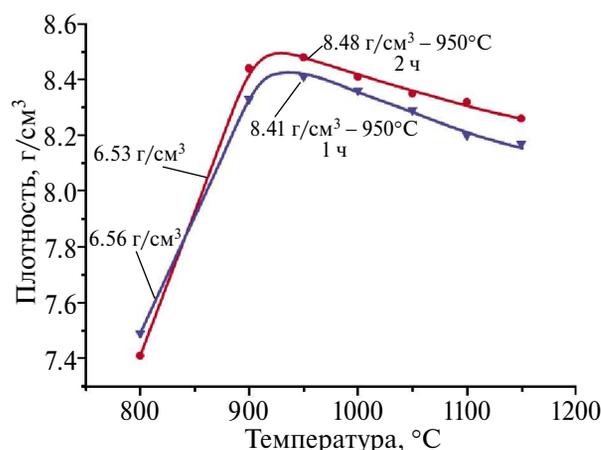


Рис. 13. Зависимости плотности от температуры обжига образцов, содержащих 2 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , после обжига в течение 1 и 2 ч.

**3 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии, время обжига 1 ч.** При данных условиях синтеза фаза перовскита образуется только после обжига образцов при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Ее количество составляет около 35%. Затем, до  $1000^\circ\text{C}$ , она вообще не образуется, а при  $1000^\circ\text{C}$  ее количество составляет 41% на нешлифованных образцах и 15% на шлифованных.

Максимальное количество фазы перовскита содержится в нешлифованных образцах после обжига при  $1050^\circ\text{C}$  – 82%, а в шлифованных – 62%.

В образцах после обжига в течение 30 мин при  $950^\circ\text{C}$  фаза перовскита находится в самом зачаточном состоянии. Наиболее плотный образец получен при температуре обжига  $950^\circ\text{C}$ .

Как следует из полученных результатов, синтезировать монофазу перовскита при добавке 3%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  сверх стехиометрии и времени спекания в интервале от 30 мин до 2 ч не удается.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для синтеза фазы перовскита большое значение имеет очередность активации реагентов. Сначала необходимо активировать оксиды индия и тантала. Карбонат лития следует добавлять в оксид свинца, а затем их смесь – в уже активированные оксиды индия и тантала, после чего продолжать активацию.

Монофазу перовскита (без примеси фазы пироклора) удалось получить при обжиге образцов в течение 1 ч и добавке 2%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Во всех случаях после шлифовки образцов, начиная с температуры  $900^\circ\text{C}$  (этот нешлифованный образец содержит около 1.5% пироклора), присутствует только структура перовскита. При температуре обжига  $1100^\circ\text{C}$  даже нешлифованный образец имеет структуру перовскита без всяких посторонних фаз.

При обжиге образцов в течение 2 ч и при добавке 2%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  монофаза перовскита наблюдается у шлифованных образцов в интервале температур от  $900$  до  $1100^\circ\text{C}$ .

Во всех остальных описанных случаях получить монофазу перовскита не удалось.

По результатам исследований получен патент на изобретение [7].

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500062-4), а также при поддержке Госзадания Минобрнауки РФ, научный проект № FENW-2023-0015 (Грант № ГЗ0110/23-08-ИФ).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев А. А., Раевский И. П.* Методы синтеза  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  индий танталата свинца // Неорг. материалы. 2024. Т. 60. № 3. С. 345–351. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24030111>
2. *Groves P.* Fabrication and Characterization of Ferroelectric Perovskite Lead Indium Niobate // Ferroelectrics. 1985. V. 65. P. 67–77. <https://doi.org/10.1080/00150198508008960>
3. *Kania A.* Crystallographic and Dielectric Properties of Flux Grown  $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$  ( $\text{B}'$ : InNb, InTa, YbNb, YbTa and MgW) Single Crystals. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 2767–2773. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.02.024>
4. *Naohiko Yasuda, Susumu Imamura.* Preparation and Characterization of Perovskite Lead Indium Tantalate // Ferroelectrics. 1992. V.126. № 1. P. 109–114. <https://doi.org/10.1080/00150199208227044>
5. *Naohiko Yasuda, Hiroshi Inagaki and Susumu Imamura.* Dielectric Properties of Perovskite Lead Indium Niobate and Tantalite Prepared by Fast Firing Technique // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P.L574. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.L574>
6. *Аввакумов Е.Г., Поткин Ф.З., Самарин Р.И.* Планетарная мельница. Пат. SU 975068. 1982.
7. *Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В.* Способ обработки диэлектрических материалов: Пат. SU 1375328. 1988.
8. *Гусев А.А., Исупов В.П., Раевский И.П., Раевская С.И.* Способ получения монофазного  $\text{PbIn}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  индий танталата свинца со структурой перовскита: Пат. РФ 2736947. 2020.