НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 3, с. 345–351

УДК 544.014: 546.05

МЕТОДЫ СИНТЕЗА $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

© 2024 г. А. А. Гусев[1, *], И. П. Раевский[2]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

[2]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
После доработки 24.01.2024 г.
Принята к публикации 25.01.2024 г.

Описаны различные методы синтеза индий-танталата свинца: синтез Pb_2InTaO_6 из оксидов без использования стабилизирующих добавок; обжиг образцов от 2 до 8 ч и закалка образцов; горячее прессование; синтез с использованием предварительно синтезированного при разных температурах прекурсора $InTaO_4$; синтез Pb_2InTaO_6, стабилизированного оксидом бора. Изучено влияние механоактивации на синтез индий-танталата свинца и на формирование перовскитной и пирохлорной фаз как в процессе механохимического синтеза, так и при последующем обжиге. Показано, что определяющим фактором для синтеза является выбор условий подготовки шихты для спекания. Проведено сравнение различных способов такой подготовки, отличающихся порядком механической активации и условиями введения компонентов. Установлены оптимальные условия, позволяющие получить пьезокерамику с наибольшим количеством фазы перовскита и максимальной плотностью.

Ключевые слова: механоактивация, механохимический синтез, индий-танталат свинца, кристаллическая структура, перовскит, пирохлор, спекание, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24030111, **EDN:** LKIXRN

ВВЕДЕНИЕ

Пьезокерамика находит широкое применение на транспорте, в энергетике, в космической, лазерной технике, микроэлектронике, в оптических инструментах. Она является также перспективной основой для создания керамических конденсаторных, пьезоэлектрических, пироэлектрических и позисторных материалов. При этом получение однофазных перовскитов чрезвычайно важно, т.к. наличие в керамике фазы пирохлора заметно снижает ее технические характеристики.

Известны способы получения однофазного индий-ниобата свинца $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PIN) со структурой перовскита, описанные в работе [1].

1. Спекание из оксидов при 1050 и 1100°C в течение 4 ч. Для стабилизации структуры перовскита вводили 2–10% Li_2CO_3 сверх стехиометрии.

2. Синтез $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ через промежуточную фазу ранее синтезированного прекурсора:

$In_2O_3 + Nb_2O_5 = 2InNbO_4$, $2InNbO_4 + 4PbO = 4PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$.

Все эти методы также были использованы для синтеза однофазного $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PIT), однако безуспешно, т.е получить однофазный $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ со структурой перовскита данными способами не удалось.

Известен способ получения индий-танталата свинца со структурой перовскита путем выращивания кристаллов из расплава [2]. В качестве стабилизатора структуры вводился B_2O_3. При этом была получена смесь фаз пирохлора и перовскита. При молярном соотношении In и Ta 1 : 1 были получены только кристаллы пирохлора. Введение вдвое большего количества In_2O_3 в исходную смесь позволяет вырастить смесь кристаллов пирохлора и перовскита. Они отличаются по цвету и форме, поэтому под микроскопом их можно рассортировать. Прозрачные светло-желтые и

мелкие (0.3×0.3×0.2 мм) кристаллы кубовидной формы имели структуру перовскита. Кристаллы со структурой пирохлора были темно-зелеными и имели форму пирамиды или октаэдра. Недостатком данного способа является невозможность получения однофазного индий-танталата свинца со структурой перовскита. Требуется дополнительная сортировка кристаллов. И совершенно не понятно, как из мелких кристаллов изготовить изделие для промышленного применения и сохранится ли при этом структура перовскита.

Еще один способ получения индий-танталата свинца со структурой перовскита описан в работах [3, 4]. Сначала проводили спекание соединения $InTaO_4$ путем прокаливания In_2O_3 и Ta_2O_5 при 1200°C в течение 24 ч с последующей заливкой расплавленным PbO для образования стехиометрического композита. Затем спекание в устройстве быстрого обжига, которое состоит из трубчатой печи и системы внешнего привода, позволяющего перемещать тигель с образцом в печь. Спекание проводят в течение 1 мин при температуре 1050°C, а нагрев осуществляется с помощью лазера. Данные дифрактометрии подтверждают, что образец является однофазным. Плотность полученной керамики составляла около 92% от теоретической. Размеры образца, толщина образца 0.15 мм, диаметр 4 мм. Недостатками данного технического решения являются длительность процесса подготовки образцов для спекания, невозможность получения объемных образцов.

Данные о других способах получения однофазного $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ со структурой перовскита в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является изучение возможности получения $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ с максимально возможным количеством фазы перовскита с использованием механохимического синтеза и последующего спекания в виде объемных образцов, пригодных для получения изделий, используемых в промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза служили порошки In_2O_3,Ta_2O_5, B_2O_3 и PbO качества не хуже “х.ч.”.

Смеси порошков активировались в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 [5] в стальных барабанах объемом 200 мл в воздушной атмосфере при ускорении шаров 40*g*. Для активации использовали стальные шары диаметром 8 мм, их общая масса составляла 200 г, отношение массы вещества к массе шаров 1 : 20. Для предотвращения намола железа (может достигать 1–2 мас. %) проводили футеровку шаров и барабанов в процессе предварительной активации материала в течение нескольких секунд, затем удаляли этот материал из барабанов. При этом на стенках барабанов и шарах остается налипший материал, который предотвращает дальнейший намол железа. В этом случае намол железа составляет сотые доли процента [6].

Рентгенофазовый анализ исходных реагентов, образующихся продуктов активации до и после термической обработки проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α-излучение, схема фокусировки по Брэггу–Брентано), а также на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Расчет содержания фаз перовскита и пирохлора осуществлялся с помощью программы Powder-Cell 2.4. Точность расчетов, выдаваемая программой, имела один знак после запятой. Мы округляли величину до целого значения. Однако при расчете соотношения фаз по интегральным интенсивностям двух главных рефлексов, измеряемым другими программами (например, Origin), погрешность достигала 2%. Полагаем, что это реальная величина погрешности.

Взвешивание осуществлялось на весах UW 220H фирмы SHIMATZU с точностью 0.001 г, геометрические размеры образцов определялись с помощью микрометра с точностью 0.01 мм. Из механически активированных порошков прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 и толщиной около 2 мм. Образцы прессовались на гидравлическом прессе с усилием 1 ГПа без использования пластификатора. Обжиг образцов осуществлялся в печи ПВК-1,4-8. Скорость нагрева печи до температуры 600°C составляла 20°C/мин, выше 600°C – 10°C/мин. При всех заданных температурах образцы обжигались в течение 2 ч, за исключением специально указанных случаев. Охлаждение образцов проходило вместе с печью после ее выключения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез Pb_2InTaO_6 из оксидов. Оксиды In_2O_3 и Ta_2O_5 перемешивали в ступке, затем активировали в течение 20 мин. В полученный материал добавляли PbO (3 мас. % сверх стехиометрии для предотвращения потерь свинца при спекании), тщательно перемешивали в ступке, после чего порошки активировали в течение 10 и 25 мин.

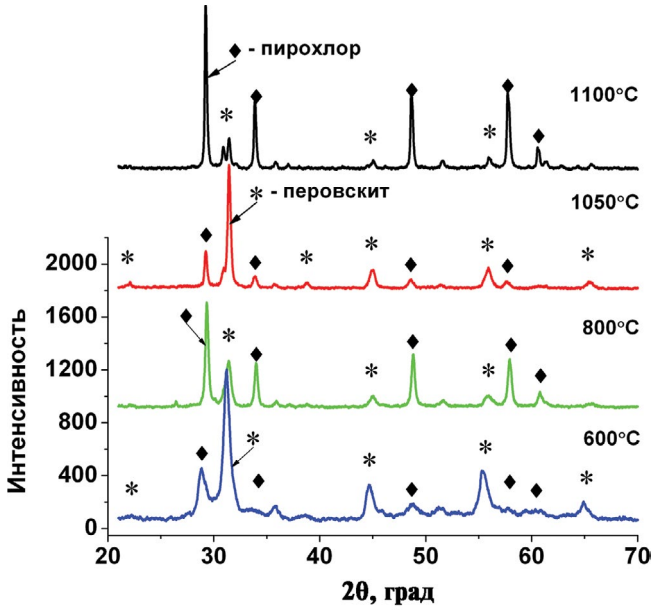

Рис. 1. Дифрактограммы образцов после 10 мин активации и обжига при температурах 600, 800, 1050, 1100°C.

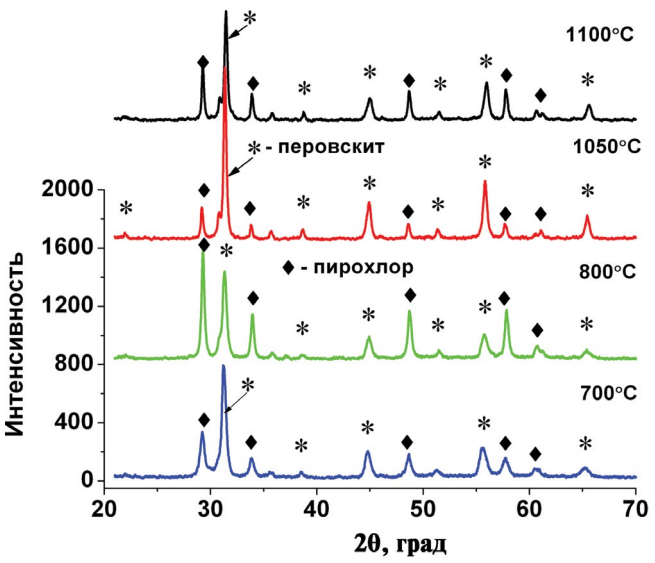

Рис. 2. Дифрактограммы образцов после 25 мин активации и обжига при температурах 700, 800, 1050, 1100°C.

Через каждые 5 мин активации барабаны открывали, порошок высыпали, со стенок барабанов соскабливали налипший продукт, затем все усредняли, возвращали в барабан и продолжали процесс. Из активированного порошка были спрессованы образцы диаметром 10 мм массой около 0.8 г, которые обжигали в интервале температур 600–1100°C.

Как следует из представленных дифрактограмм (рис. 1), у образцов, активированных в течение 10 мин, во всем диапазоне температур обжига формируется двухфазная система перовскит–пирохлор. Наименьшее количество фазы пирохлора содержится в образцах после обжига при температуре 1050°C. Эти образцы имеют также наибольшую плотность.

Как следует из представленных дифрактограмм (рис. 2), у образцов, активированных в течение 25 мин, также во всем диапазоне температур обжига формируется двухфазная система перовскит–пирохлор. Наименьшее количество фазы пирохлора, как и у образцов, активированных в течение 10 мин, содержится в образцах после их обжига при температуре 1050°C. Эти образцы также имеют наибольшую плотность.

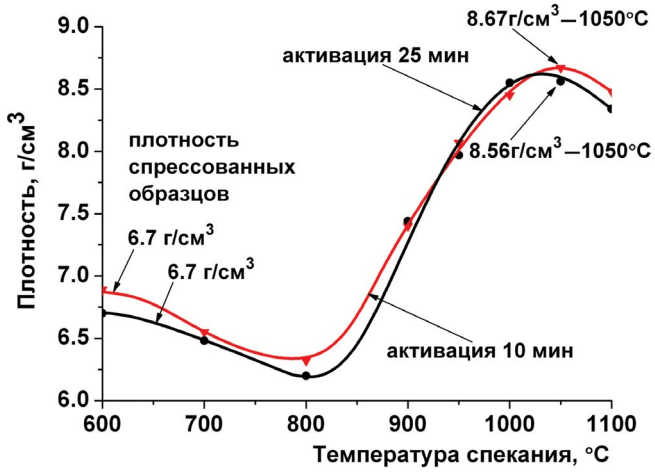

Рис. 3. Зависимости плотности образцов от температуры спекания в течение 2 ч (остывание вместе с печью после ее выключения).

На рис. 3 представлены зависимости плотности образцов от температуры обжига. Видно, что графики практически параллельны друг другу, наиболее плотные образцы получены из шихты, активированной в течение 10 мин, поэтому для дальнейших исследований время активации было преимущественно ограничено 10 мин.

Обжиг образцов. Температура обжига 1050°C была выбрана в связи с тем, что ранее при этой температуре были получены наиболее плотные образцы с максимальным содержанием фазы перовскита. Как следует из представленных дифрактограмм (рис. 4), после 10 мин активации и обжига при температуре 1050°C с временем выдержки в течение 2, 6, 8 ч, а также закалки образца, полученного обжигом в течение 2 ч и извлеченного из горячей печи, не удается получить однофазный продукт со структурой перовскита.

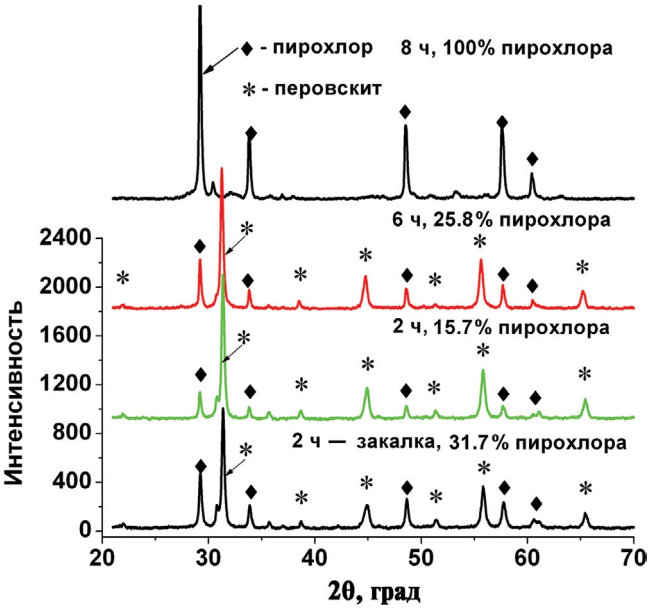

Рис. 4. Дифрактограммы образцов после 10 мин активации и обжига при температуре 1050°C и времени выдержки 2, 6, 8 ч (охлаждение вместе с печью после ее выключения; нижняя дифрактограмма снята с образца, полученного обжигом в течение 2 ч с последующей закалкой на воздухе).

Такая же тенденция сохраняется для образцов, полученных после активации в течение 25 мин.

Горячее прессование. Порошок, активированный в течение 25 мин, был запрессован в графитовую пресс-форму на ручном прессе. Чтобы исключить прилипание порошка к пресс-форме, в нее была вставлена графитовая "ткань".

Горячее прессование выполнялось в среде аргона. Температура обжига измерялась пирометром и составляла 1000°C. Скорость нагрева составляла 50°C/мин, давление прессования 50 МПа. Температура обжига сохранялась постоянной в процессе усадки образца. Печь была выключена через 15 мин после прекращения усадки образца. Образец остывал вместе с печью. Пресс-форму с образцом извлекализ печи через 30 мин после ее выключения, ее температура составляла около 340°C.

Плотность полученного образца равнялась 8.47 г/см^3, что составляет 88% от теоретической. На рис. 5 представлены дифрактограммы образцов после 25 мин активации и горячего прессования. Однако, как видно из нижней дифрактограммы, в образце появился углерод в виде графита. Т.е. образец прореагировал с графитовой тканью. На шлифованном образце интенсивность рефлексов фазы перовскита резко уменьшилась.

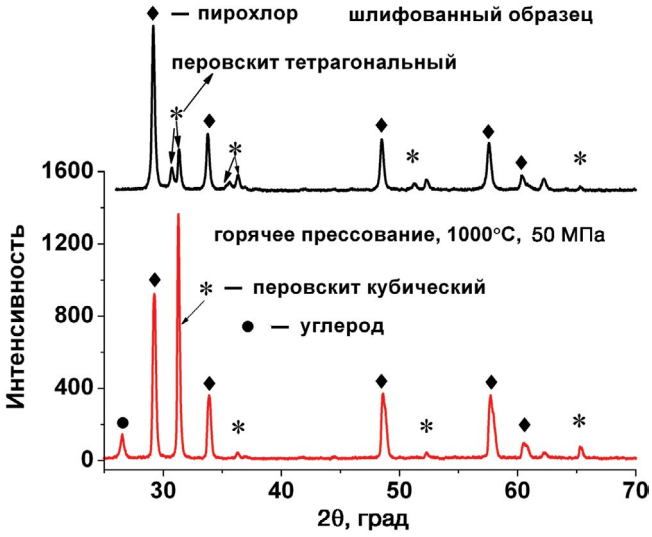

Рис. 5. Дифрактограммы образцов после 25 мин активации и горячего прессования при температуре 1000°C и давлении 50 МПа.

Синтез Pb_2InTaO_6 с использованием предварительносинтезированногопрекурсора $InTaO_4$. Синтез прекурсора проводился в интервале температур 1000–1300°C. Продолжительность спекания – от 4 до 10 ч. Первый обжиг оксидов индия и тантала при температуре 1000°C в течение 4 ч показал (рис. 6), что танталат индия только начал образовываться. Присутствует значительное количество рефлексов исходных оксидов. Максимальное количество танталата индия (97%) удалось получить после обжига при 1300°C в течение 10 ч (рис. 6). Присутствовало также около 3% In_2O_3. При более высоких температурах и больших временах синтез $InTaO_4$ не проводился.

В полученный после обжига при 1300°C $InTaO_4$ был добавлен оксид свинца и проведена механическая активация в течение 10 мин. Обжиг образцов осуществляли в интервале температур от 600 до 1300°C. На рис. 7 представлены дифрактограммы образцов после механической активации и обжига при 600, 1000, 1300°C. Как следует из представленных дифрактограмм, получить образцы с преобладанием структуры перовскита не удалось. Наибольшее количество фазы перовскита получено в случае обжига при 1000°C. В случае обжига при 1300°C получена практически однофазная структура пирохлора.

Наибольшее количество фазы перовскита (91%) образуется после обжига при 1150°C в течение 2 ч с использованием прекурсора, спеченного при 1100°C и еще содержащего исходные оксиды. Максимальная плотность образцов 8.1 г/см^3

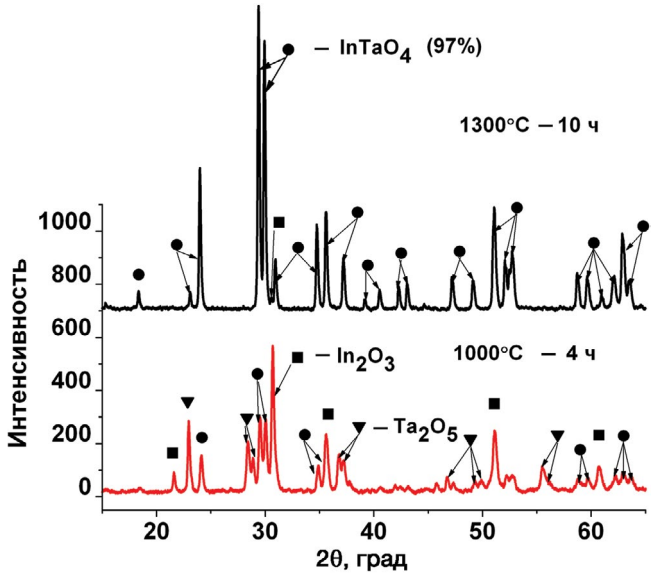

Рис. 6. Дифрактограммы образцов $InTaO_4$ после обжига исходных оксидов при 1000°C в течение 4 ч и при 1300°C в течение 10 ч.

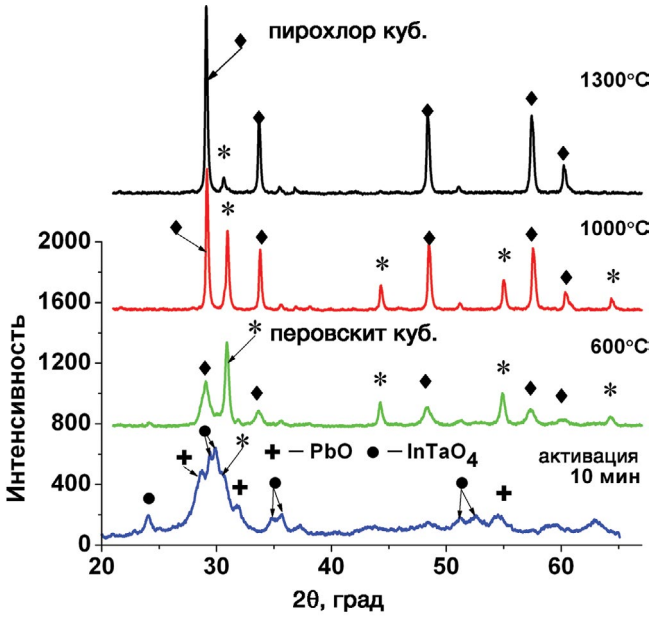

Рис. 7. Дифрактограммы образцов после механической активации и обжига при 600, 1000, 1300°C.

получена при 1150°C. Температуру 1100°C для синтеза $InTaO_4$ можно считать оптимальной.

Синтез стабилизированного оксидом бора Pb_2InTaO_6. Существуют литературные данные о возможности стабилизации структуры перовскита индий-танталата свинца оксидом бора [2].

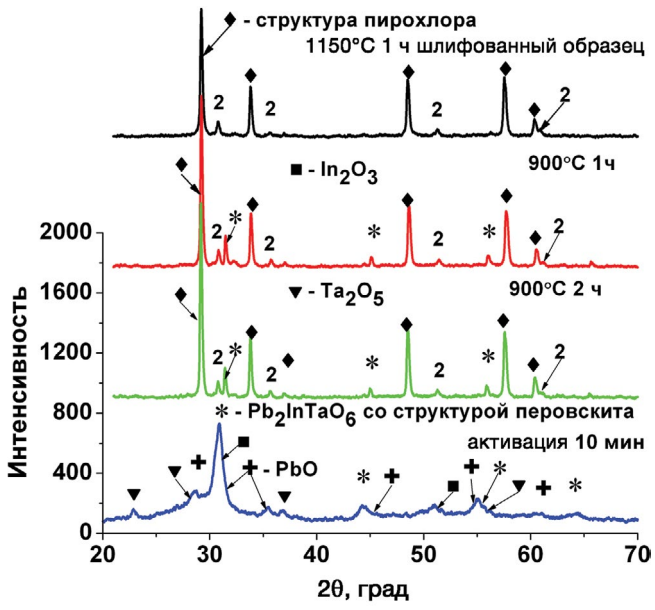

Рис. 8. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас. % B_2O_3, после механической активации (способ 1) в течение 10 мин и обжига в течение 2ч при 900°C – нешлифованный образец, а также в течение 1ч при 900°C – нешлифованный образец, при 1150°C – шлифованный образец (2 – Pb_3O_4).

Речь идет о вытяжке кристаллов из расплава. В результате получены кристаллы как перовскита, так и пирохлора. Было решено проверить влияние оксида бора на стабилизацию системы при использовании механической активации. Синтез проводился двумя способами. В обоих случаях добавлялось 2 мас. % оксида бора относительно стехиометрии, а оксида свинца – 3 мас. % сверх стехиометрии.

Способ 1. Сначала активировались предварительно усредненные в ступке оксиды индия и тантала в течение 5 мин. Затем порошок извлекался из барабана, в него добавлялись оксиды свинца и бора, все усреднялось в ступке и проводилась активация в течение 10 мин.

Как следует из полученных результатов (рис. 8), в процессе механической активации начинает зарождаться фаза перовскита, однако в образце присутствуют и все исходные оксиды. В образцах, спеченных в течение 2 ч и 1ч при температуре 900°C, присутствуют 12–14% фазы перовскита, Pb_3O_4 (фаза 2) в количестве 9–7%, все остальное – структура пирохлора. Фаза Pb_3O_4 образуется при нагреве на воздухе исходного PbO: оксид свинца при нагреве до 330°C переходит в $Pb_{12}O_{19}$, при 370°C – в $Pb_{12}O_{17}$, при 540°C – в Pb_3O_4. Плотность полученных образцов 7.74 г/см^3.

В случае обжига при высоких температурах количество фазы перовскита уменьшается до следовых количеств, а содержание Pb_3O_4 сохра-

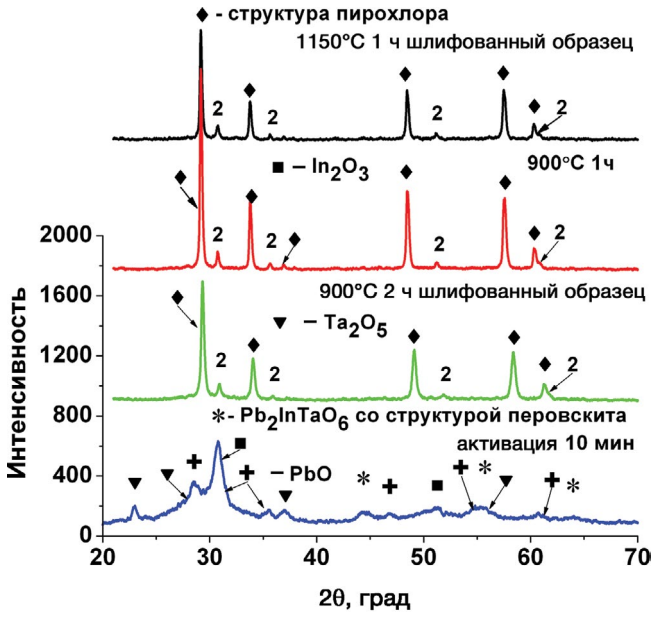

Рис. 9. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас. % B_2O_3, после механической активации (способ 2) в течение 10 мин и обжига в течение 2 ч при 900°C – шлифованный образец, а также в течение 1 ч при 900°C – нешлифованный образец, при 1150°C – шлифованный образец.

няется примерно в тех же пределах, как в нешлифованных, так и в шлифованных образцах.

Способ 2. Сначала активировались предварительно усредненные в ступке оксиды индия, тантала и бора в течение 5 мин, затем порошок извлекался из барабана, в него добавлялся оксид свинца, все перемешивалось и проводилась активация в течение 10 мин.

Как следует из полученных дифрактограмм (рис. 9), в процессе механической активации, как и в способе 1, начинает зарождаться фаза перовскита, однако в образце присутствуют и все исходные оксиды. В образцах, спеченных в течение как 2, так и 1 ч при всех температурах, фаза перовскита отсутствует полностью. Фаза Pb_3O_4 сохраняется в количестве 5–7% как в шлифованных, так и в нешлифованных образцах во всем диапазоне температур обжига, все остальное – структура пирохлора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы различные методы подготовки шихты, изучено влияние механоактивации и последующего обжига на синтез индий-танталата свинца с целью определения наиболее эффективных методов синтеза.

При синтезе соединения Pb_2InTaO_6 из оксидов без использования стабилизирующих добавок при временах обжига от 2 до 8 ч и при закалке образцов удается получить соединение с максимальным количеством фазы перовскита 84% после обжига в течение 2 ч.

При синтезе Pb_2InTaO_6 из ранее синтезированного при 1100°C прекурсора $InTaO_4$, содержащего исходные оксиды, получено соединение с максимальным количеством фазы перовскита 91% после обжига в течение 2 ч.

При синтезе Pb_2InTaO_6 из ранее синтезированного при 1300°C прекурсора $InTaO_4$ получить образцы с преобладанием структуры перовскита не удалось. Напротив, была получена практически однофазная структура пирохлора. Поэтому использовать температуру 1300°C для синтеза $InTaO_4$ нецелесообразно. Оптимальной можно считать температуру 1100°C.

При синтезе Pb_2InTaO_6 с использованием горячего прессования не удается получить продукт с преобладанием структуры перовскита.

При стабилизации структуры Pb_2InTaO_6 оксидом бора при всех вариантах механической активации и во всем интервале температур обжига получены образцы с преобладанием структуры пирохлора.

Определено направление последующих исследований с целью получения однофазного перовскита.

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. *Groves P.* Fabrication and Characterization of Ferroelectric Perovskite Lead Indium Niobate // Ferroelectrics. 1985. V. 65. P. 67–77. https://doi.org/10.1080/00150198508008960
2. *Kania A.* Crystallographic and Dielectric Properties of Fux Grown $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ (B′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

3. *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
4. *Naohiko Yasuda, Hiroshi Inagak, Susumu Imamura*. Dielectric Properties of Perovskite Lead Indium Niobate and Tantalate Prepared by Fast Firing Technique // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31.P. L574.
https://doi.org/10.1143/JJAP.31.L574
5. *Аввакумов Е.Г., Поткин Ф.З., Самарин Р.И.* Планетарная мельница. Пат. SU 975068. 1982.
6. *Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В.* Способ обработки диэлектрических материалов: Пат. SU 1375328. 1988.