

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛЬЦИЯ– БАРИЯ

А.С. Митченко¹, О.В. Малышкина¹, О.С. Гусева², А.И. Иванова¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

²ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

119454, Россия, Москва, пр. Вернадского, 78

Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.178

Аннотация: В работе исследовано влияние модифицирующей добавки мелкодисперсного полистирола (2 мас.%) на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства образцов керамики $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ (CBN30) и твердых растворов на его основе с добавлением (5%) $SrTiO_3$ или $LiTaO_3$, полученных методом твердофазного синтеза. Показано, что присутствие полистирола в процессе спекания керамики твердых растворов на основе CBN30 приводит к образованию в образцах наноразмерных пор и, как следствие, существенному уменьшению диэлектрических потерь и изменению характера дисперсии диэлектрической проницаемости в широком частотном диапазоне изготовленных образцов, в результате вид диаграмм дисперсии керамики на основе CBN30 стал аналогичен диэлектрической дисперсии промышленных образцов пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца. Проведенные исследования пьезоэлектрического эффекта на поляризованных образцах керамики на основе CBN30 выявили, что образцы, спеченные с присутствием полистирола, имеют, в отличие от образцов, спекаемых без полистирола, однородное распределение поляризации по толщине.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, ниобат бария - кальция, бессвинцовые материалы, модификаторы, структура зерен, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Большое внимание при исследовании пьезоэлектрических керамик, уделяется материалам, имеющим структуру типа перовскита [1-5]. Структурам типа тетрагональных вольфрамовых бронз (ТТВ) уделяется значительно меньше внимания. Наиболее исследуемой является керамика на основе ниобата бария – стронция (SBN) [6-9]. В тоже время, практическое применение материала SBN ограничено тем, что замена ионов бария ионами стронция в структуре ТТВ приводит к уменьшению температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую фазу. С другой стороны, замена в монокристаллах твердых растворов на основе ниобата бария ионов стронция ионами кальция [8, 10], приводит к существенному повышению температуры Кюри (более 200°C). Исследования материала ниобата бария–кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN), показали [11], что керамика $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ (CBN30) имеет наиболее ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства по сравнению с керамикой CBN с другими значениями x .

2. Постановка задачи

Не смотря на то, что монокристаллы $CBN30$ имеют однородное распределение спонтанной поляризации в образцах, вырезанных перпендикулярно полярной оси [10], у керамики $CBN30$ наблюдается градиент поляризации направленный от отрицательного к положительному концу вектора поляризации.

Ведение модифицирующих добавок $SrTiO_3$, $KTaO_3$ или $LiTaO_3$ (5 весовых %) [12] привело к увеличению значений пироэлектрического коэффициента и частичному уменьшению градиента поляризации в образцах керамики на основе $CBN30$.

В настоящей работе осуществлен поиск модификатора другого типа, с низкой (значительно меньшей температуры спекания образцов керамики $CBN30$) температурой испарения, но способного повлиять на физические свойства керамик. В качестве исследуемых составов были выбраны образцы керамики $CBN30$ чистого и твердых растворов на его основе с добавлением (5%) $SrTiO_3$ или $LiTaO_3$, в качестве модифицирующей добавки – мелкодисперсный полистирол (2 мас.%).

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Твердофазный синтез основных составов $BaNb_2O_6$ и $CaNb_2O_6$ осуществлялся при температурах 1350 и 700°C соответственно. Модифицирующей добавки $SrTiO_3$ – при температуре 1100°C, $LiTaO_3$ – при температуре 700°C. Смешивание в определённых пропорциях происходило перед прессованием образцов (под давлением 600 атмосфер).

Были изготовлены две партии образцом – с мелкодисперсным полистиролом и без. Поскольку температура размягчения полистирола 300°C, а испарения 350°C, на начальном этапе была осуществлено удаление полистирола, для этого образцы выдерживались при температуре 300°C в течение 4 часов, затем еще 1 час при температуре 350°C. Окончательное спекание образцов осуществлялось при $T=1300^\circ\text{C}$.

Изначально все заготовки имеют диаметр (D) 10,4 мм, после спекания размер образцов, в которые был добавлен полистирол, слабо отличается от размера образцов, изготовленных без добавления полистирола (см. Таблицу 1). Отличие в плотности (ρ) оказалось более существенным, как и следовало ожидать, плотность образцов всех составов стала меньше, но при этом уменьшились различия в плотности между разными составами (см. Таблицу 1).

Исследования структуры образцов спеченных с добавлением полистирола, проведенные на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV, показали неожиданные различия с образцами, спеченными без

полистирола. Исследовалась поверхность образцов (см. рис. 1) и боковой скол (см. рис. 2).

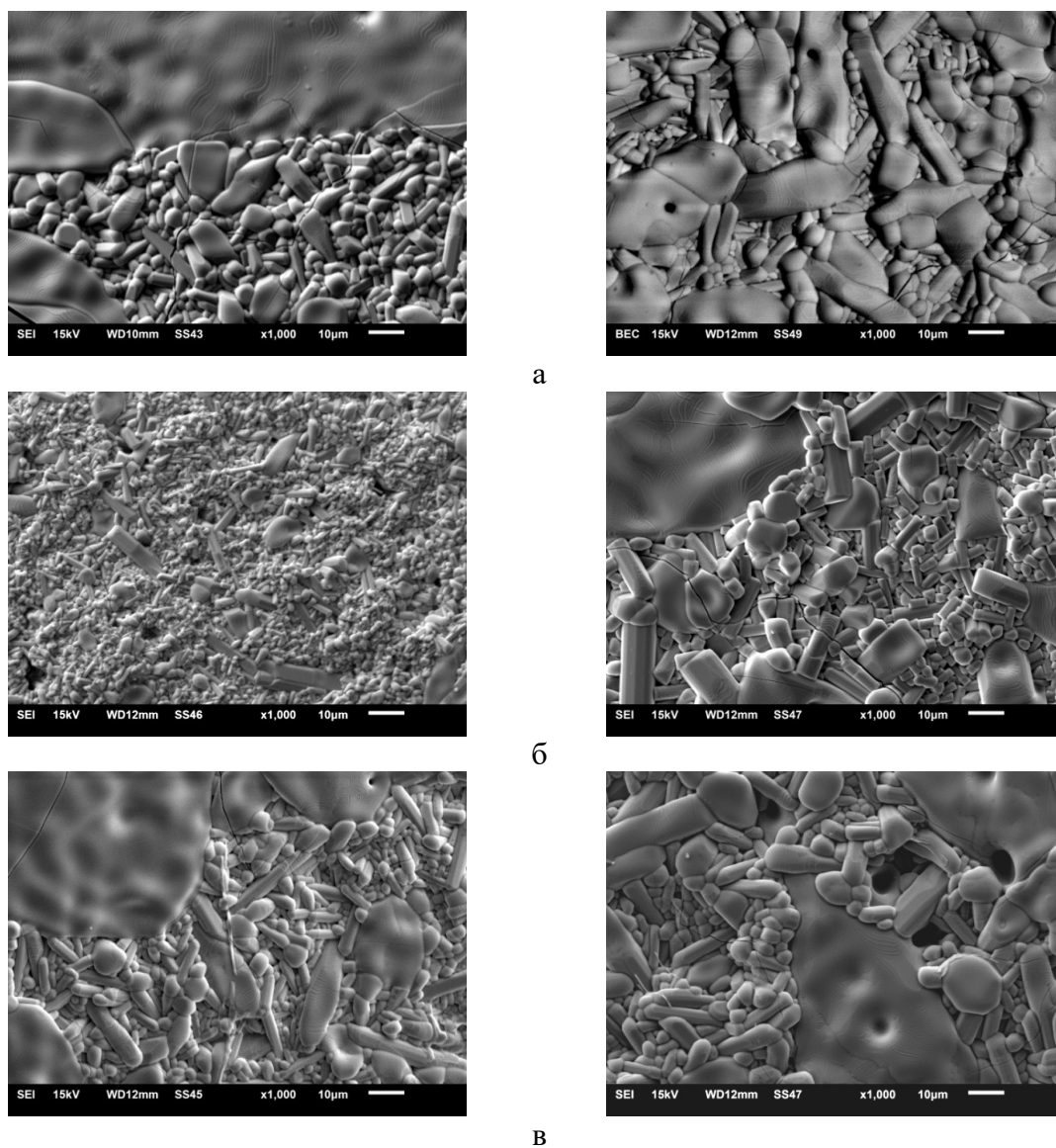


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики $CBN30$ (а), $CBN30+5\% LiTaO_3$ (б), $CBN30 + 5\% SrTiO_3$ (в). Справа – с полистиролом, слева – без. Масштабная метка 10 мкм.

Внесение 2 массовых процентов полистирола привело к появлению очень незначительного количества наноразмерных пор в образцах, но достаточно сильно повлияло на структуру зерен (см. рис. 1). Незначительные изменения имеет только структура зерен состава $CBN30$ с 5% $SrTiO_3$ (см. рис. 1 в). У чистого $CBN30$, вместо системы «сплавленных» зерен большого размера (более 100 мкм) и мелких зерен (~3-5 мкм), образовались крупные зерна (40-50 мкм в длину и 10-20 мкм в ширину), с небольшим количеством мелких, также удлинённых, зерен, которые

плотно заполняют все пространство между крупными зернами (см. рис. 1 а). У состава *CBN30* с 5% *LiTaO₃*, в результате спекания образцов с присутствием 2 мас.% полистирола, имело место увеличение размера (как крупных, так и мелких) зерен в несколько раз (см. рис. 1 б).

Таблица 1. Характеристики образцов модифицированной керамики *CBN30*.

Образец	без полистирола		с полистиролом	
	D, мм	ρ , кг/м ³	D, мм	ρ , кг/м ³
<i>CBN30</i>	9,30	4700	9,5	4500
<i>CBN30</i> с 5% <i>LiTaO₃</i>	9,5	4900	9,4	4300
<i>CBN30</i> с 5% <i>SrTiO₃</i>	9,5	4200	9,4	4400

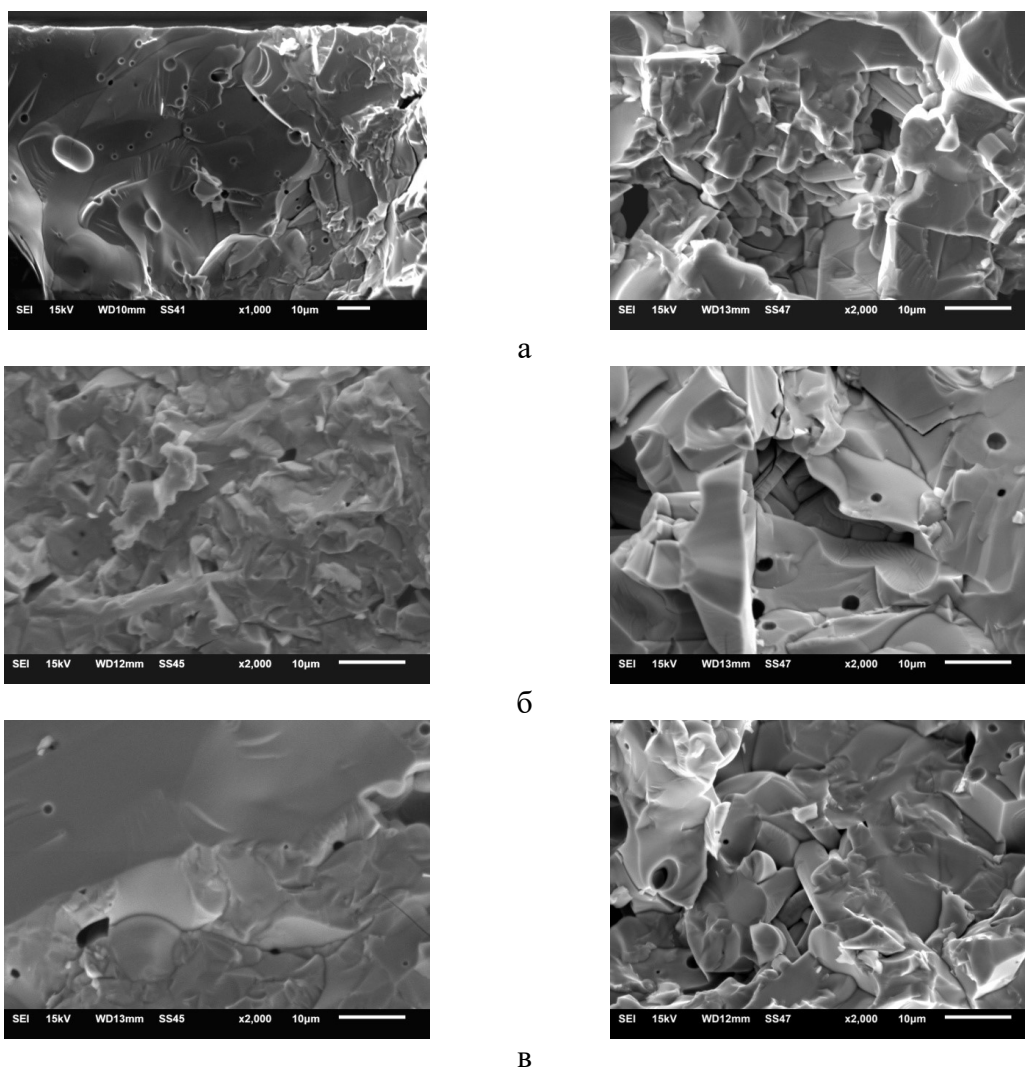


Рис. 2. РЭМ изображения боковой поверхности (скола) образцов керамики *CBN30* (а), *CBN30* с 5% *LiTaO₃* (б), *CBN30* с 5% *SrTiO₃* (в). Масштабная метка 10 мкм. Справа – с полистиролом, слева – без.

На боковых сколах, где присутствие пор, возникших в связи с использованием полистирола в процессе спекания образцов более заметно,

вместо одного сплошного массива, наблюдаемого у образцов, спеченных без полистирола, можно увидеть отдельные вытянутые зерна. Удлиненная форма характерна для кристаллов со структурой ТТВ [9], и, как нами отмечалось ранее, свидетельствует о том, что зерна керамики на основе *CBN30* являются монокристаллическими [12].

Исследования частотных зависимостей диэлектрических характеристик образцов керамики *CBN30* проводились на неполяризованных образцах с помощью фазочувствительного измерителя иммитанса ВЕКТОР-175, работающий в низкочастотной области (от 1 МГц до 30 МГц). Вектор-175 имеет интерфейс выхода на компьютер и возможность записывать в текстовый файл набор диэлектрических параметров, в том числе частоту измерительного электрического поля, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

В результате исследований установлено, что незначительное добавление в процессе подготовки образцов мелкодисперсного полистирола, не приводя к образованию дополнительной пористости образцов, существенно влияет на их диэлектрические характеристики (см. рис. 3). У образцов, спекаемых с присутствием полистирола (полностью испаряющегося при температурах $\sim 300-350^\circ\text{C}$), появляется частотная область (100 Гц – 5 Гц), в которой дисперсия диэлектрической проницаемости отсутствует или имеет место слабое уменьшение значений диэлектрической проницаемости с ростом температуры (см. рис. 3, слева). Исчезают резкое уменьшение величины диэлектрической проницаемости, приходящееся на частотный интервал 10 – 100 кГц (см. рис. 3, слева), и соответствующий ему максимум на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, а сами потери у образца, спекаемого в присутствии полистирола, становятся значительно меньше (см. рис. 3, справа).

Как известно [13], присутствие ярко выраженного максимума на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, соответствующего резкому уменьшению значений диэлектрической проницаемости, свидетельствует о присутствии в образце релаксационной поляризации, описываемой теорией Дебая, согласно которой вид диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости соответствует полуокружности или дуге окружности. Действительно, построение диаграмм дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ комплексной диэлектрической проницаемости образцов керамики на основе *CBN30* (см. рис. 4), подтверждает данное предположение. У образцов, спеченных без полистирола, в большом частотном диапазоне (\sim от 400 Гц до 6 МГц) наблюдается четко выраженная дуга окружности, тогда как у образцов, спеченных с присутствием полистирола, слабовыраженная дуга окружности

наблюдается только в высокочастотной области (~1-10 МГц). Стрелкой на графиках (см. рис. 4) показано направление уменьшения частоты измерительного электрического поля. Линейная дисперсия, характерная для диэлектрических спектров пьезоэлектрических керамик, присутствует у всех образцов, но в случае образцов с полистиролом, частота перехода от линейной дисперсии к «классической» дисперсии Дебаевского типа значительно выше (см. Таблицу 2). В случае образцов, спеченных без полистирола, введение 5 % примесей $SrTiO_3$ или $LiTaO_3$ на порядок уменьшает эту частоту перехода, тогда как в случае образцов спекаемых с полистиролом – увеличивает более чем в 3 раза.

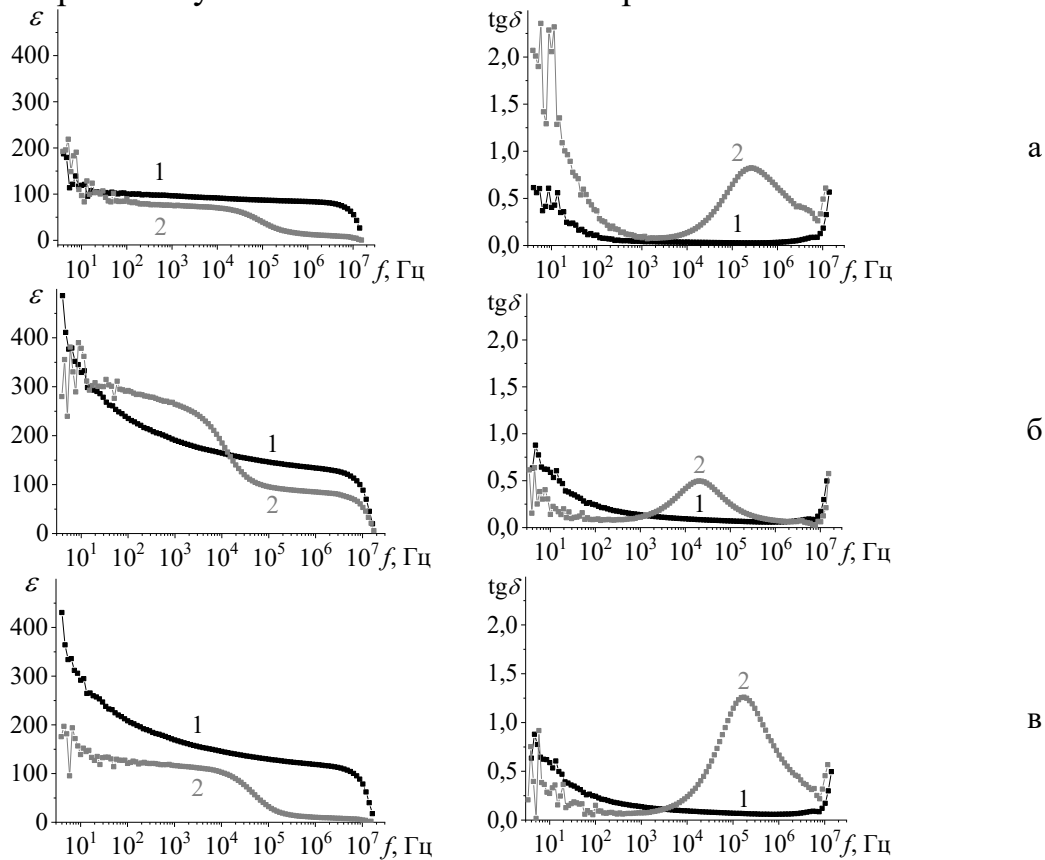


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) тангенса угла диэлектрических потерь (справа) образцов керамик $CBN30$ (а), $CBN30 + 5\% LiTaO_3$ (б), $CBN30 + 5\% SrTiO_3$ (в). Кривые 1 – с добавлением 2% полистирола, 2 – без полистирола.

Для расчета наиболее вероятного времени релаксации (τ_ε) использовалась формула [13]:

$$\tau_\varepsilon = \omega^{-1} = (2\pi f)^{-1}, \quad (1)$$

где f – частота, определяемая по максимальной точке дуги окружности (см. рис. 4). Результаты расчета представлены в Таблице 2. Как можно видеть, у образцов, спеченных с присутствием полистирола, наиболее вероятное время релаксации на два порядка выше и не зависит от состава твердого

раствора (чистый $CBN30$ или с добавками 5% $LiTaO_3$ или 5% $SrTiO_3$). Здесь имеет место отличие от образцов, спеченных без полистирола, у которых выделяется состав $CBN30 + 5\% LiTaO_3$, имеющий большее наиболее вероятное время релаксации, по сравнению с другими образцами. В тоже время, в обоих случаях, порядок наиболее вероятного времени релаксации свидетельствует о том, что релаксационные процессы в образцах обусловлены механизмом тепловой ионной поляризации.

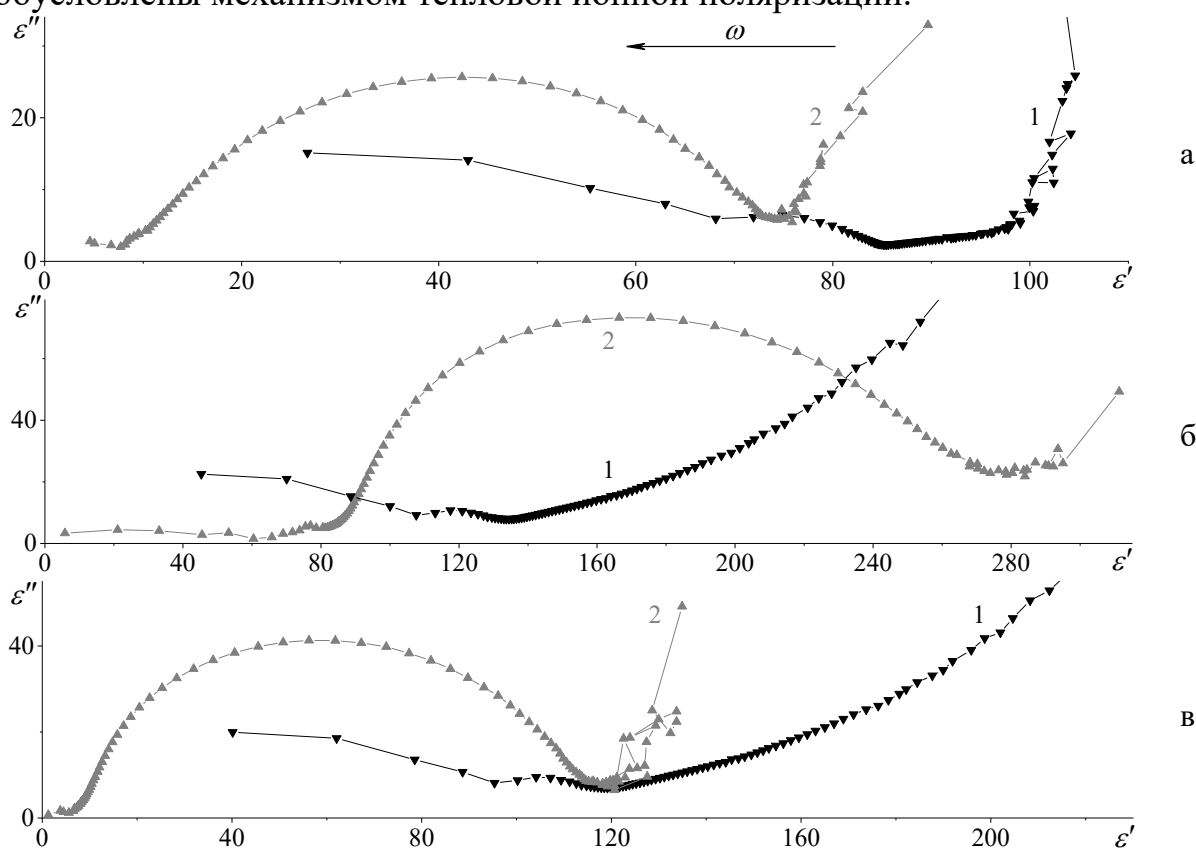


Рис. 4. Диаграммы дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ образцов керамик $CBN30$ (а), $CBN30 + 5\% LiTaO_3$ (б), $CBN30 + 5\% SrTiO_3$ (в). Кривые 1 – с добавлением 2% полистирола, 2 – без полистирола.

Таблица 2. Характеристики диэлектрических спектров образцов модифицированной керамики $CBN30$.

Образец	без полистирола		с полистиролом	
	граница линейной дисперсии, Гц	$\tau_\varepsilon, с$	граница линейной дисперсии, кГц	$\tau_\varepsilon, с$
$CBN30$	550	$1,8 \cdot 10^{-6}$	300	$3,0 \cdot 10^{-8}$
$CBN30$ с 5% $LiTaO_3$	55	$14 \cdot 10^{-6}$	1000	$3,0 \cdot 10^{-8}$
$CBN30$ с 5% $SrTiO_3$	100	$3,1 \cdot 10^{-6}$	1000	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Исследования пирозлектрического эффекта динамическим методом

[14] показали, что присутствие полистирола в процессе спекания образцов твердых растворов на основе $CBN30$ не столь сильно влияет на пироэлектрические свойства, по сравнению с влиянием на диэлектрические свойства. В тоже время, удалось получить однородное распределение поляризации в образцах, поляризованных внешним электрическим полем, тогда как в случае образцов, спеченных без полистирола, наблюдался градиент поляризации. Об однородном распределении поляризации свидетельствуют одинаковые значения пироэлектрического коэффициента, измеренные на противоположных сторонах образца – соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) концам вектора спонтанной поляризации (см. Таблицу 3). Интересно отметить, что если у составов $CBN30$ и $CBN30 + 5\% LiTaO_3$ к однородному распределению поляризации привело увеличение пироотклика на стороне с меньшим значением пирокоэффициента, то у состава $CBN30 + 5\% SrTiO_3$ оно связано с общим уменьшением пироотклика. Это наблюдается как при комнатной температуре, так и в процессе нагрева (см. рис. 5).

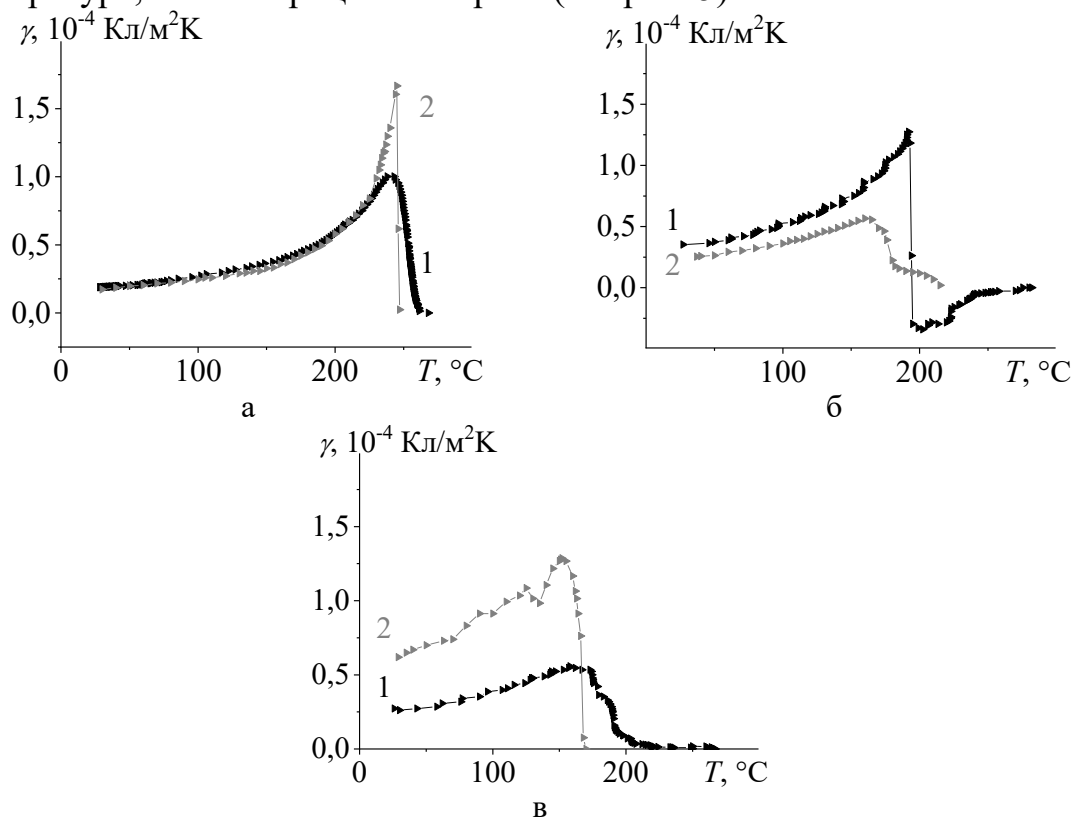


Рис. 5. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента образцов керамик $CBN30$ (а), $CBN30 + 5\% LiTaO_3$ (б), $CBN30 + 5\% SrTiO_3$ (в). Кривые 1 – с добавлением 2% полистирола, 2 – без полистирола.

Данный результат можно объяснить следующим. Присутствие в процессе спекания образцов даже незначительного количества

полистирола препятствует образованию вблизи поверхности объемного заряда. Именно присутствие объемного заряда не позволяет получать однородно поляризованные образцы, так как приводит к экранированию внешнего постоянного электрического поля.

Таблица 3. Значения γ образцов модифицированной керамики *CBN30*.

Образец	$\gamma, 10^{-4} \text{ Кл/м}^2\text{К}$			
	без полистирола		с полистиролом	
	$-P_s$	$+P_s$	$-P_s$	$+P_s$
<i>CBN30</i>	0,05	0,18	0,19	0,17
<i>CBN30 + 5% LiTaO₃</i>	0,28	0,27	0,35	0,30
<i>CBN30 + 5% SrTiO₃</i>	0,55	0,35	0,27	0,26

4. Заключение

В результате проведенных исследований нами было установлено, что добавление в процессе спекания в керамику твердых растворов на основе *CBN30* 2 масс.% полистирола приводит к получению однородного распределения поляризации в образцах и к стабилизации диэлектрических свойств. В целом, поведение частотных зависимостей диэлектрических параметров образцов керамики на основе *CBN30*, спеченных с добавлением полистирола, аналогично соответствующим зависимостям, наблюдаемым у промышленных образцов цирконата – титаната свинца [15], что в перспективе позволяет рассматривать их как возможную замену содержащих свинец пьезоэлектрическим керамикам.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет».

Библиографический список:

1. **Rödel, J.** Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application / J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – I. 6. – P. 1659-1681. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
2. **Malič, B.** Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics / B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak et al. // Materials. – 2015. – V. 8. – I. 12. – P. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
3. **Малышкина, О.В.** Сравнительный анализ свойств керамик ниобата натрия и ниобата натрия – лития / О.В. Малышкина, К.И. Пацуев, А.И. Иванова, М. Али // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 278-285. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.278.
4. **Малышкина, О.В.** Особенности структуры керамики на основе титаната бария и титаната кальция / О.В. Малышкина, А.И. Иванова, К.С. Карелина, Р.А. Петров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 652-661. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652.
5. **Wu, J.** Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115. – I. 7. – P. 2559-2595. DOI: 10.1021/cr5006809.
6. **Es'kov, A.V.** Investigation of the electrocaloric effect in strontium barium niobate (SBN) ceramics with rare-earth dopants / A.V. Es'kov, A.S. Anokhin, M.T. Bui et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2018.

- V. 1038. – Art. № 012115. – 5 p. DOI:10.1088/1742-6596/1038/1/012115.
7. **Chen, H.** Induced anisotropic behavior and enhanced electrical properties on hot-pressed strontium barium niobate ceramics / H. Chen, S. Guo, C. Yao et al. // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – I. 4. – P. 3610-3615. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.198.
8. **Yao, Y.** Pyroelectric properties of calcium doped strontium barium niobate ceramics $Sr_{0.65-x}Ca_xBa_{0.35}Nb_2O_6$ ($x = 0.05-0.425$) / Y. Yao, K. Guo, D. Bi et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V. 29. – I. 20. – P. 17777-17785. DOI: 10.1007/s10854-018-9885-3.
9. **Lukasiewicz, T.** Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties. / T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310. – I. 7. – P. 1464-1469. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233.
10. **Мальшкіна, О.В.** Пирозлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария / О.В. Мальшкіна, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1763-1766.
11. **Гусева, О.С.** Особенности структуры керамики на основе ниобата бария - кальция / О.С. Гусева, О.В. Мальшкіна, А.И. Иванова, К.Н. Бойцова // *Физико- химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 85-95. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.085.
12. **Мальшкіна, О.В.** Влияние модификаторов $SrTiO_3$, $KTaO_3$ и $LiTaO_3$ на диэлектрические свойства керамики $Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$ / О.В. Мальшкіна, О.С. Гусева, А.С. Митченко, И.Л. Кислова // *Физика твердого тела*. – 2022. – Т. 64. – Вып. 7. – С. 810-815. DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52565.313.
13. **Поплавко, Ю.М.** Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – Киев: Вища школа, 1980. – 400 с.
14. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько и др. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
15. **Топчиёв, А.А.** Влияние модификаторов на диэлектрические свойства и формирование структуры керамики на основе цирконата – титаната свинца: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Топчиёв Анатолий Андреевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2021. – 131 с.

References:

1. Rödel, J., Webber K.G., Dittmer R. et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, issue 6, pp. 1659-1681. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
2. Malič B., Koruza J., Hreščak J. et al. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics, *Materials*, 2015, vol. 8, issue 12, pp. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
3. Malyshkina O.V., Patsuev K.V., Ivanova A.I., Ali M. Sravnitel'nyj analiz svojstv keramik niobata natriya i niobata natriya – litiya [Comparative analysis of the properties of sodium niobate and sodium – lithium niobate ceramics], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021. issue 13. pp. 278-285. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.278. (In Russian).
4. Malyshkina O.V., Ivanova A.I., Karelina K.S., Petrov R.A. Osobennosti struktury keramiki na osnove titanata bariya i titanata kal'tsiya [Structure features of barium and calcium titanate ceramics], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12. pp. 652-661. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652. (In Russian).
5. Wu J., Xiao D., Zhu J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries, *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, issue 7, pp. 2559-2595. DOI: 10.1021/cr5006809.
6. Es'kov A.V., Anokhin A.S., Bui M.T. et al. Investigation of the electrocaloric effect in strontium barium niobate (SBN) ceramics with rare-earth dopants, *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1038, art. no. 012115, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1038/1/012115.
7. Chen H., Guo S., Yao C. et al. Induced anisotropic behavior and enhanced electrical properties on hotpressed strontium barium niobate ceramics, *Ceramics International*, 2017, vol. 43, issue 4, pp. 3610-3615. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.198.
8. Yao Y., Guo K., Bi D. et al. Pyroelectric properties of calcium doped strontium barium niobate ceramics $Sr_{0.65-x}Ca_xBa_{0.35}Nb_2O_6$, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, issue 20, pp. 17777-17785 DOI: 10.1007/s10854-018-9885-3.
9. Lukasiewicz T., Swirkowicz M.A., Dec J. et al. Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties, *Journal of Crystal Growth*, 2008, vol. 310, issue 7, pp. 1464-1469. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233.
10. Malyshkina O.V., Lisitsin V.S., Dec J., Łukasiewicz T. Pyroelectric and dielectric properties of calcium

barium niobate single crystals, *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, issue 9, pp. 1824-1827. DOI: 10.1134/S1063783414090194.

11. Guseva O.S., Malyshkina O.V., Ivanova A.I., Boitsova K.N. Osobennosti struktury keramiki na osnove niobata bariya - kal'tsiya [Barium and calcium niobate ceramics: specific features of their structure], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 85-95. DOI: 10.26456/pcasenn/2021.13.085. (In Russian).

12. Malyshkina O.V., Guseva O.S., Mitchenko A.S., Kislova I.L. Effect of SrTiO₃, KTaO₃, and LiTaO₃ doping on the dielectric properties of Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ ceramics, *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, issue 7, pp. 813-817. DOI: 10.21883/PSS.2022.07.54585.313.

13. Poplavko Yu.M. *Fizika dielektrikov* [Physics of dielectrics]. Kiev, Vishcha shkola, 1980, 400 p. (In Russian).

14. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B. et al. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).

15. Topchiev A.A. *Vliyaniye modifikatorov na dielektricheskiye svoystva i formirovaniye struktury keramiki na osnove tsirkonata – titanata svintsa* [Influence of modifiers on dielectric properties and structure formation of ceramics based on zirconate – lead titanate], Cand. phys.-math. sci. diss.: 1.3.8. Tver, Tver State University Publ., 2021, 131 p. (In Russian).

Original paper

STABILIZATION OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTION CERAMICS BASED ON CALCIUM–BARIUM NIOBATE

A.S. Mitchenko¹, O.V. Malyshkina¹, O.S. Guseva², A.I. Ivanova¹

¹Tver State University, Tver, Russia

²MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcasenn/2023.15.178

Abstract: In this work, we studied the effect of a modifying additive of finely dispersed polystyrene (2 wt.%) on the dielectric and pyroelectric properties of the ceramic samples Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ (CBN30) and solid solutions based on it with the addition (5%) of SrTiO₃ or LiTaO₃, obtained by the solid-phase synthesis method. It is shown that the presence of polystyrene during the sintering of solid solution ceramics based on CBN30 leads to the formation of nanosized pores in the samples and, as a result, leads to a significant decrease in the dielectric losses and a change in the nature of the permittivity dispersion in a wide frequency range of fabricated samples. As a result, the shape of the dispersion diagrams of the ceramics based on CBN30 became similar to the dielectric dispersion of industrial samples of the piezoelectric ceramics of lead zirconate-titanate. The studies of the pyroelectric effect on polarized ceramic samples based on CBN30 revealed that the samples sintered with the presence of polystyrene, in contrast to the samples sintered without polystyrene, have a uniform polarization distribution over the thickness.

Keywords: piezoelectric ceramics, barium-calcium niobate, lead-free materials, modifiers, grain structure, permittivity.

Митченко Артем Сергеевич – студент 1 курса магистратуры физико-технического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры компьютерной безопасности и математических методов управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Гусева Ольга Сергеевна – младший научный сотрудник ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Artem S. Mitchenko – 1st year master's student, Tver State University

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Full Professor, Professor, Department of Computer Security and Mathematical Control Methods, Tver State University

Olga S. Guseva – Junior research fellow. Russian Technological University MIREA

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

Поступила в редакцию/received: 02.08.2023; после рецензирования/revised: 29.08.2023; принята/accepted: 05.09.2023.