

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ – СТРОНЦИЯ С ОПТИМАЛЬНЫМИ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СВОЙСТВАМИ

И.Л. Кислова, О.В. Малышкина, П.А. Иванова, А.И. Иванова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.736

Аннотация: В работе получены при различных температурах спекания и исследованы образцы керамики 3-х компонентной системы ниобата бария – кальция – стронция ($(Ca_{0,28}Ba_{0,72})_{0,25}(Sr_{0,61}Ba_{0,39})_{0,75}Nb_2O_6$ (CSBN25), являющейся наноструктурированным твердым раствором. Исследовалось влияние температуры спекания на структуру и диэлектрические свойства керамики CSBN25. Установлено, что оптимальными сегнетоэлектрическими свойствами обладает образец CSBN25, полученный при температуре спекания 1300°C. Для данного образца, размер пор не превышает 10-100 нм, тогда как у образцов, спеченных при других температурах поры могут достигать и 10 мкм. Также, на примере керамики CSBN25, показана прямая связь между однородностью структуры зерен и плотностью их упаковки с диэлектрическими свойствами образцов: максимальные плотность и значение диэлектрической проницаемости имеют образцы, имеющие плотную однородную структуру зерен не только на поверхности, но и в объеме образца. Увеличение температуры спекания керамики CSBN25 до 1350°C приводит к возникновению в объеме образца аморфного состояния, и, как следствие, к уменьшению значений диэлектрической проницаемости.
Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика ниобата бария – кальция – стронция, бессвинцовые материалы, структура зерен, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Основными сегнетоэлектрическими материалами, применяемыми в настоящее время в пьезоэлектрических преобразователях и пироэлектрических детекторах, являются материалы на основе цирконата-титаната свинца [1-4]. С учетом вреда, наносимого свинцом и его соединениями, существует острая необходимость в разработке экологически чистых материалов с превосходными пироэлектрическими свойствами для различных применений. В последние годы были предприняты значительные усилия по исследованию бессвинцовых керамических материалов на основе ниобата калия-натрия (KNN) [5, 6], титанат висмута-натрия и титаната бария [7-9]. В улучшении свойств этих сравнительно недавно разработанных материалов имеется значительный прогресс, тем не менее, одним из основных недостатков этих систем является их температурные ограничения, особенно в материалах с высокими эксплуатационными характеристиками.

Модифицированные материалы на основе KNN демонстрируют полиморфный фазовый переход между орторомбической и тетрагональной структурой от 200°C до комнатной температуры, таким образом, его

температурная стабильность продолжает оставаться важной проблемой, требующей решения [10]. Материалы на основе титанат висмута-натрия деполяризуются ниже 130°C [8], а температура фазового перехода материалов на основе титаната бария остается примерно ниже 120°C [9], что не может поддерживать поляризованное состояние в технологических процессах с участием тепла, таких как резка, пайка, и др. [11]. Все перечисленные материалы обладают структурой типа перовскита.

В последнее время все большее внимание привлекают соединения тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТТВ) [12, 13] из-за гибкости их состава, что дает большие возможности в изменении структуры и улучшению пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств. Наиболее исследуемой является керамика на основе ниобата бария – стронция (SBN). Увеличение концентрации стронция усиливает сегнетоэлектрические свойства в этой керамике, но и приводит к существенному уменьшению температуры Кюри данного материала, что затрудняет практическое использование керамики SBN [13-15].

2. Постановка задачи

В то же время общая формула для материалов со структурой ТТВ, имеющая вид: $A_1A_2C_4B_{10}O_{30}$ дает широкие возможности для получения различных модификаций твердых растворов [16, 17]. Поскольку основным недостатком для практического применения керамики SBN является ее низкая температура фазового перехода (менее 100°C), представляет интерес замена ионов стронция в структуре ТТВ. Известно, что у монокристаллических твердых растворов замена стронция кальцием (как полная: материал ниобат бария–кальция – CSN, так и частичная: материал ниобат бария–кальция–стронция – CSBN) значительно повышает температуру фазового перехода [18-20]. Соответствующая информация имеется и для керамики $Ca_xSr_yBa_{1-x-y}Nb_2O_6$ (CSBN) [21, 22]. Согласно анализу фазовых диаграмм сегнетоэлектрических тетрагональных вольфрамовых бронз CSBN, выполненному в [21], тетрагональные соединения CSBN могут быть получены в широком диапазоне составов. В работе [22] сообщается присутствии пироэлектрических свойств, достаточных для практического применения, у керамики состава $Ca_xSr_{0,3-x}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ [$x = 0,00; 0,10; 0,20$ и $0,30$]. В тоже время отсутствует доступная информация о точных температурных режимах изготовления образцов керамики CSBN.

Поскольку температура спекания играет существенную роль в присутствии/отсутствии сегнетоэлектрических свойств [9], представляется необходимым установление температуры спекания керамики CSBN для возможности проведения дальнейших исследований модифицированных

составов на её основе. Для исследований по выбору температуры спекания был выбран состав $(Ca_{0,28}Ba_{0,72})_{0,25}(Sr_{0,61}Ba_{0,39})_{0,75}Nb_2O_6$ (CSBN25), в связи с имеющимися данными по физическим свойствам аналогичного по составу монокристалла [20]. И, в отличие от других, исследованных в лаборатории монокристаллов CSBN $((Ca_{0,28}Ba_{0,72})_{0,50}(Sr_{0,61}Ba_{0,39})_{0,50}Nb_2O_6$ (CSBN50); $(Ca_{0,28}Ba_{0,72})_{0,75}(Sr_{0,61}Ba_{0,39})_{0,25}Nb_2O_6$ (CSBN75)), этот состав имеет более низкую температуру Кюри ($\sim 200^\circ\text{C}$), что упростило проведение тестовых исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости.

Целью настоящей работы являлось изготовление образцов керамики твердого раствора ниобата бария – кальция – стронция CSBN25 при различных температурах спекания и проверка их диэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Твердофазный синтез исходных составов $BaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$ и $CaNb_2O_6$ осуществлялся отдельно по стандартной керамической технологии при температурах 1300°C , 1100°C и 700°C соответственно. Образцы CSBN25 спекались при температурах 1150, 1250, 1300 и 1350°C .

Все заготовки имели диаметр 10,4 мм, после спекания размер образцов стал незначительно различаться от 10,4 до 9,4 мм. Не смотря на то, что значительного изменения размера (т.е. к большей усадке образцов в процессе спекания) при увеличении температуры спекания не наблюдалось, плотность увеличилась в полтора раза (см. Таблицу 1). Интересно отметить, что максимальную плотность имеет состав, спеченный не при максимально используемой температуре спекания (1350°C), а при температуре 1300°C .

Таблица 1. Геометрические размеры и плотность образцов керамики CSBN25, спеченных при разных температурах.

Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Диаметр, мм	Плотность, г/см^3
1150	10,2	3,2
1250	9,7	4,4
1300	9,5	5,0
1350	9,4	4,2

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV. Элементный состав определялся в аналитическом комплексе растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments в режиме отраженных электронов ВЕС с использованием режима композиционного

контраста (BEC – backscattered electrons compo).

Исследование элементного состава (см. Таблицу 2) показало, что, не смотря на то, что смешение порошков $BaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$ и $CaNb_2O_6$, как и прессование из полученной смеси таблеток, осуществлялось сразу для всех партий, образцы, спеченные при температуре 1150°C, имели очень неоднородное распределение элементов по объему. Для остальных образцов, спеченных при более высоких температурах, такого разброса не наблюдалось, но, тем не менее, для них имеет место разница средних концентраций элементов при исследовании поверхности и бокового скола. Как и в случае кристаллов CSBN [23], имеет место избыток по кислороду.

Таблица 2. Результаты измерений и расчет по химической формуле молярных концентраций элементов образцов керамики CSBN25, спеченных при разных температурах.

Температура спекания, °С	средние концентрации по	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Nb</i>	<i>Ba</i>
1150	поверхности	70,1	1,1	6,0	20,1	2,7
	боковому сколу	66,4	0,6	4,7	21,8	6,5
1250	поверхности	68,1	0,7	5,1	21,7	4,4
	боковому сколу	72,3	0,7	4,5	19,2	3,3
1300	поверхности	70,1	0,7	4,3	20,2	4,7
	боковому сколу	72,4	0,6	3,9	18,8	4,3
1350	поверхности	71,9	0,7	4,3	19,1	4,0
	боковому сколу	64,6	0,9	5,4	23,3	5,8
расчет по химической формуле		67,9	0,8	5,1	22,0	5,2

Исследования структуры (см. рис. 1) показали, что, как и в случае керамик CBN30 [24], температуры 1150°C не достаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик. В тоже время, если у образцов керамики CBN30 [24], спеченных при температуре 1250°C, наблюдается структура из плотно прилегающих друг к другу зерен, то, у образцов керамики CSBN25, спеченных при этой температуре, присутствует достаточно большой процент пор размером от 1 до 10 мкм, отсутствующих на поверхности образцов, спеченных при более высоких температурах (1300 и 1350°C) что свидетельствует о том, что при данной температуре процесс рекристаллизации зерен еще не закончен (см. рис. 1, слева).

Зерна на поверхности образцов, спеченных при температурах 1250°C и выше, имеют сильно вытянутую форму, аналогичную кристаллам ниобата бария- стронция [18]. В тоже время, структура бокового скола этих образцов различается принципиальным образом (см. рис.1, справа). Так, структура из плотно прилегающих друг к другу зерен, имеет место только у образца CSBN25, спеченного при температуре 1300°C. Интересно отметить, что у промышленных составов керамики цирконата–титаната

свинца структура зерен на поверхности образцов и на боковых сколах идентична.

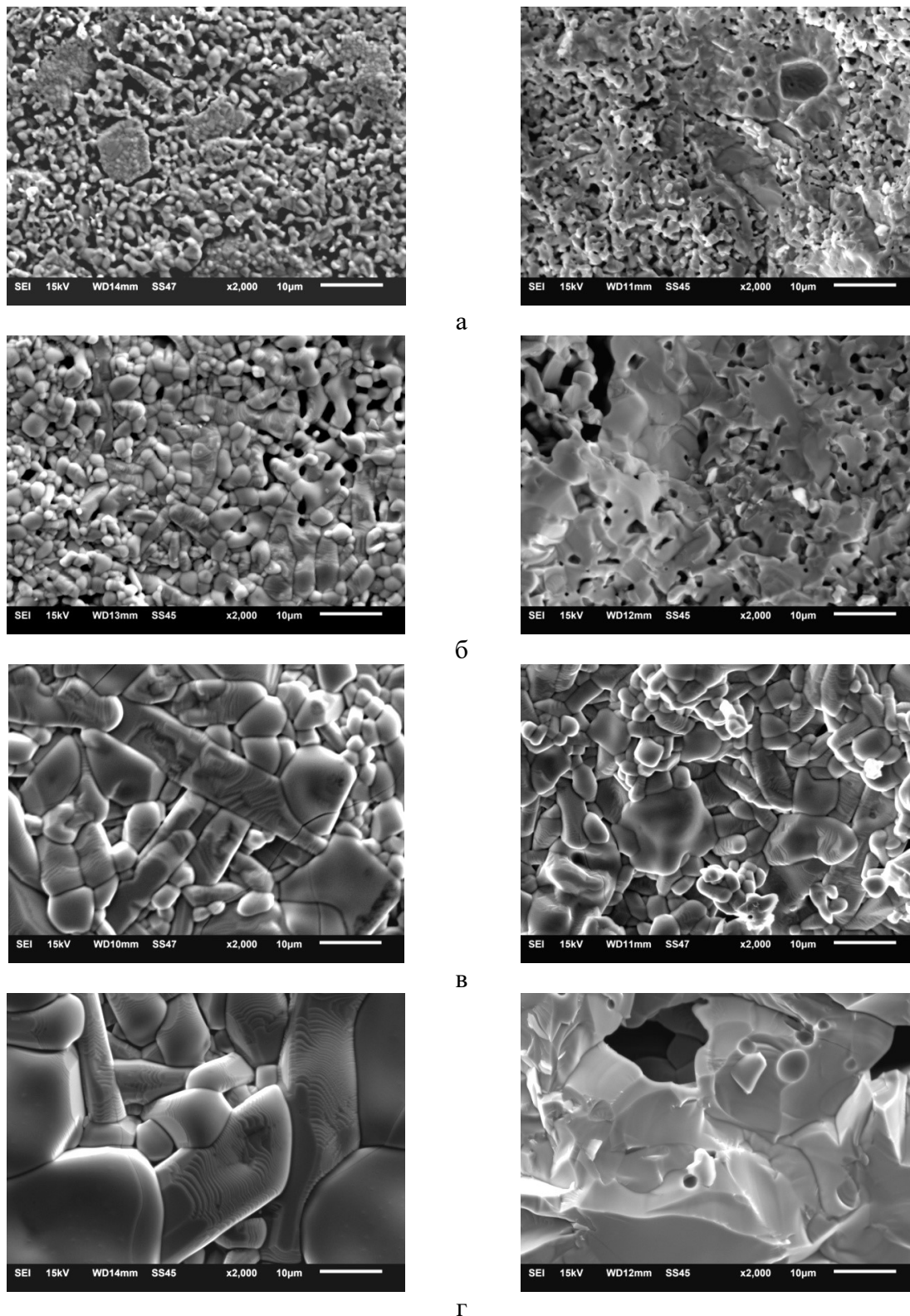


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности (слева) и боковых сколов (справа) образцов керамики CSBN25 спеченных при температуре 1150°C (а); 1250°C (б); 1300°C (в); 1350°C (г). Масштабная метка 10 мкм.

Если присутствие пор в глубине образца, спеченного при температуре 1250°C, связано, как отмечалось выше, с тем, что процесс рекристаллизации зерен не закончен, то у образца, спеченного при температуре 1350°C причина другая. Здесь обращает на себя внимание отсутствие четких границ между зернами, что означает перегрев образца при температуре спекания с частичным переходом в аморфную фазу. Именно данный факт и является причиной уменьшения плотности данного образца, по сравнению с образцом SCBN25, спеченным при температуре 1300°C (см. Таблицу 1).

Не смотря на то, что уже после структурных исследований стало понятно преимущество образца CSBN25, спеченного при температуре 1300°C, по сравнению с образцами, спеченными при других температурах, для окончательного принятия решения об оптимальной температуре спекания керамик CSBN, необходимо было провести сравнительные исследования диэлектрических свойств образцов.

Было проведено измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 2).

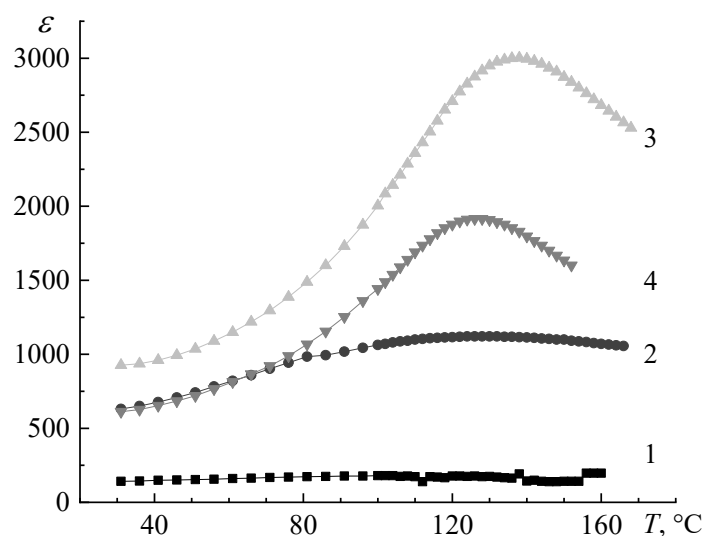


Рис 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости CSBN25 спеченных при температуре 1150°C (кривая 1), 1250°C (кривая 2), 1300°C (кривая 3), 1350°C (кривая 4).

Четкий максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, который можно отождествить с температурой Кюри, имеют образцы SCBN25, спеченные при температурах 1300 и 1350°C. У образца, спеченного при температуре 1250°C, максимум очень сильно размыт и слабо выражен, у образца, спеченного при температуре 1150°C, максимум отсутствует. Причем наибольшее изменение диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода наблюдается у образца CSBN25 спеченного при температуре 1300°C. Это коррелирует с

описанными выше исследованиями структуры, согласно которым, именно образец CSBN25, спеченный при температуре 1300°C, имеет однородную, максимально плотную структуру зерен.

4. Заключение

В результате проведенных исследований по поиску оптимальной температуры спекания образцов керамики ниобата бария–кальция–стронция показано, что такой температурой является температура 1300°C. Образцы, спеченные при этой температуре, имеют не только максимальную плотность и минимальное количество пор, размер которых не превышает 10 – 100 нм, но и форма их зерен соответствует форме кристаллов со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы. Это указывает на то, что зерна являются монокристаллами, а не аморфными образованиями. О важности плотной структуры с зернами правильной формы свидетельствуют исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. Именно образец, спеченный при 1300°C имеет максимальное значение диэлектрической проницаемости и более четкий максимум при температуре фазового перехода.

В то же время увеличение температуры выше определенного значения уже не улучшает физические свойства образцов, а приводит к их деградации. Это наглядно демонстрирует образец CSBN25, спеченный при 1350°C. Его структура в объеме образца не является, по всей видимости, не поликристаллической, а аморфной, что приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости.

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

Библиографический список:

1. **Choi, S.B.** Piezoelectric actuators. Control applications of smart materials / S.B. Choi, Y.M. Han. – Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2010. – 276 p.
2. **Schwartz, M.** Smart materials / M. Schwartz. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 554 p. DOI: 10.1201/9781420043730.
3. **Uchino, K.** Advanced piezoelectric materials. Science and technology / K. Uchino. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing, 2010. – 688 p.
4. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
5. **Malič, B.** Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: Synthesis, sintering and microstructure / B. Malič, A. Benčan, R. Tadej, K. Marija // Acta Chimica Slovenica. – 2008. – V. 55. – I. 4. – P. 719-726.
6. **Zhao, J.-Q.** Preparation, characterisation, and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics / J.-Q. Zhao, Y.-G. Liu, M.-H. Fang et al. // Journal of Electroceramics. – 2014. – V. 32. – I. 2-3. – P. 255-259. DOI: 10.1007/s10832-013-9883-z.
7. **Bai, W.** Electromechanical properties and structure evolution in BiAlO₃-modified Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoceramics / W. Bai, D. Chen, Y. Huang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 667. – P. 6-17. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.01.144.
8. **Ji, W.-J.** Microstructure and electric properties of lead-free 0.8Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃–0.2Bi_{1/2}K_{1/2}TiO₃ ceramics

- / W.-J. Ji, Y.-B. Chen, S.-T. Zhang et al. // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – I. 2. – P. 1683-1686. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.09.061.
9. **Malyshkina, O.V.** Effect of sintering temperature on dielectric properties of barium titanate ceramics and composite / O.V. Malyshkina, G.S. Shishkov, A.A. Martyanov, A.I. Ivanova // *Modern Electronic Materials*. – 2020. – V. 6. – I. 4. – P. 141-146. DOI: 10.3897/j.moem.6.4.65576.
10. **Hollenstein, E.** Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics / E. Hollenstein, D. Damjanovic, N. Setter // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – I. 13-15. – P. 4093-4097. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.100.
11. **Lau, S.T.** Lead-free ceramics for pyroelectric applications / S.T. Lau, C.H. Cheng, S.H. Choy et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 103. – I. 10. – P. 104105-104105. DOI: 10.1063/1.2927252.
12. **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.
13. **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.
14. **Ke, S.** Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with tungsten-bronzes structure / S. Ke, H. Fan, H. Huang et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 104. – I. 2. – P. 024101-1-024101-6. DOI: 10.1063/1.2956615.
15. **Yao, Y.** Pyroelectric properties of calcium doped strontium barium niobate ceramics $\text{Sr}_{0.65-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{0.35}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.05-0.425$) / 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.
16. **Li, B.** Effect of K:Ba ratio on energy storage properties of strontium barium potassium niobate glass ceramics / B. Li, D. Wang, G. Chen et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – V. 30. – I. 21. – P.19262-19269. DOI: 10.1007/s10854-019-02285-x.
17. **Ainger, F.W.** The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure // W.F. Ainger, W.P. Bickley, G.V. Smith // *Proceedings of the British Ceramic Society*. – 1970. – V. 18. – P. 221-237.
18. **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.
19. **Малышкина, О.В.** Пирозлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария / О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1763-1766.
20. **Shashkov, M.S.** Pyroelectric properties of the calcium-strontium-barium niobate single crystals / M.S. hashkov, O.V. Malyshkina, E.V. Barabanova, J. Dec // *Ferroelectrics*. – 2016. – V. 499. – I. 1. – P. 23-27 DOI: 10.1080/00150193.2016.1171648.
21. **Muehlberg, M.** Phase equilibria, crystal growth and characterization of the novel ferroelectric tungsten bronzes $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) and $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN) / M. Muehlberg, M. Burianek, B. Joschko et al. // *Journal of crystal growth*. – 2008. – V. 310. – I. 7-9. – P. 2288-2294. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.12.023.
22. **Chen, H.** $\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ lead-free pyroelectric ceramics with high depoling temperature / H. Chen, S. Guo, X. Dong et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 695. – P. 2723-2729. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.192.
23. **Malyshkina, O.** Effect of Ca, Sr and Ba distribution on the relaxor properties of CSBN single crystals / O. Malyshkina, A. Ivanova, Y. Malyshkin et al. // *Ferroelectrics*. – 2017. – V. 511. – I. 1. – P. 76-81. DOI: 10.1080/00150193.2017.1334183.
24. **Гусева, О.С.** Особенности структуры керамики на основе ниобата бария - кальция / О.С. Гусева, О.В. Малышкина, 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.

References:

1. Choi S.B., Han Y.M. *Piezoelectric actuators. Control applications of smart materials*. Baco Raton, London, New York, CRC Press, 2010, 276 p.
2. Schwartz M. *Smart materials*. Baco Raton, CRC Press, 2008, 554 p. DOI: 10.1201/9781420043730.
3. Uchino K. *Advanced piezoelectric materials. Science and technology*. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, Woodhead Publishing, 2010, 688 p.
4. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B., Malyshkina O.V., Movchikova A.A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical

- application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOSFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).
5. Malič B., Benčan A., Tadej R., Marija K. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: Synthesis, sintering and microstructure, *Acta Chimica Slovenica*, 2008, vol. 55, issue 4, pp. 719-726.
 6. Zhao J.-Q., Liu Y.-G., Fang M.-H. et al. Preparation, characterisation, and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of Electroceramics*, 2014, vol. 32, issue 2-3, pp. 255-259. DOI: 10.1007/s10832-013-9883-z.
 7. Bai W., Chen D., Huang Y. et al. Electromechanical properties and structure evolution in $BiAlO_3$ -modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ lead-free piezoceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 667, pp. 6-17. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.01.144.
 8. Ji W.-J., Chen Y.-B., Zhang S.-T. et al. Microstructure and electric properties of lead-free $0.8Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - $0.2Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ ceramics, *Ceramics International*, 2012, vol. 38, issue 2, pp. 1683-1686. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.09.061.
 9. Malyshkina O.V., Shishkov G.S., Martyanov A.A., Ivanova A.I. Effect of sintering temperature on dielectric properties of barium titanate ceramics and composite, *Modern Electronic Materials*, 2020, vol. 6, issue 4, pp. 141-146. DOI: 10.3897/j.moem.6.4.65576.
 10. Hollenstein E., Damjanovic D., Setter N. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, issue 13-15, pp. 4093-4097. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.100.
 11. Lau S.T., Cheng C.H., Choy S.H. et al. Lead-free ceramics for pyroelectric applications, *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, issue 10, pp. 104105-104105. DOI: 10.1063/1.2927252.
 12. 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.
 13. 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.
 14. Ke S., Fan H., Huang H. et al. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ceramics with tungsten-bronzes structure, *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 104, issue 2, pp. 024101-1-024101-6. DOI: 10.1063/1.2956615.
 15. 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.
 16. Li B., Wang D., Chen G. et al. Effect of K:Ba ratio on energy storage properties of strontium barium potassium niobate glass ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, issue 21, pp. 19262-19269. DOI: 10.1007/s10854-019-02285-x.
 17. Ainger W.F., Bickley W.P., Smith G.V. The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure, *Proceedings of the British Ceramic Society*, 1970, vol. 18, pp. 221-237.
 18. 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.
 19. 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.
 20. Shashkov M.S., Malyshkina O.V., Barabanova E.V., Dec J. Pyroelectric properties of the calcium-strontium-barium niobate single crystals, *Ferroelectrics*, 2016, vol. 499, issue 1, pp. 23-27. DOI: 10.1080/00150193.2016.1171648.
 21. Muehlberg M., Burianek M., Joschko B. et al. Phase equilibria, crystal growth and characterization of the novel ferroelectric tungsten bronzes $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN) and $Ca_xSr_yBa_{1-x-y}Nb_2O_6$ (CSBN), *Journal of Crystal Growth*, 2008, vol. 310, issue 7-9, pp. 2288-2294. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.12.023.
 22. Chen H., Guo S., Dong X. et al. $Ca_xSr_{0.3-x}Ba_{0.7}Nb_2O_6$ lead-free pyroelectric ceramics with high depoling temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 695, pp. 2723-2729. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.192.
 23. Malyshkina O., Ivanova A., Malyshkin Y. et al. Effect of Ca, Sr and Ba distribution on the relaxor properties of CSBN single crystals, *Ferroelectrics*, 2017, vol. 511, issue 1, pp. 76-81. DOI: 10.1080/00150193.2017.1334183.
 24. Guseva O.S., Malyshkina O.V., Ivanova A.I., Boitsova K.N. Osobennosti struktury keramiki na osnovе 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

Original paper

**PRODUCTION OF BARIUM-CALCIUM-STRONTIUM NIOBATE CERAMICS WITH
OPTIMAL PROPERTIES FOR PRACTICAL APPLICATION**

I.L. Kislova, O.V. Malyshkina, P.A. Ivanova, A.I. Ivanova

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.736

Abstract: In this work, we obtained at various sintering temperatures and studied the ceramic samples of a 3-component system of barium niobate - calcium - strontium ($(Ca_{0,28}Ba_{0,72})_{0,25}(Sr_{0,61}Ba_{0,39})_{0,75}Nb_2O_6$ (CSBN25) which is a nanostructured solid solution. The effect of sintering temperature on the structure and dielectric properties of CSBN25 ceramics was studied. It has been established that the CSBN25 sample obtained at a sintering temperature of 1300°C has the optimal ferroelectric properties. For this sample, the pore size does not exceed 10 - 100 nm, while for samples sintered at other temperatures, pores can reach 10 microns. Using examples of CSBN25 ceramics, we have also shown a direct relationship between the uniformity of the grain structure and their packing density with the dielectric properties of the samples: the maximum density and the value of the permittivity have the samples that have a dense, uniform grain structure not only on the surface, but also in the bulk of the samples. Increasing the sintering temperature of CSBN25 ceramics to 1350°C leads to the appearance of an amorphous state in the sample bulk and, as a result, to a decrease in the dielectric constant.

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

Кислова Инна Леонидовна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния 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»

Иванова Полина Андреевна – студентка 3 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Inna L. Kislova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

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

Polina. A. Ivanova – 3rd year student, Faculty of Physics and Technology, Tver State University

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

Поступила в редакцию/received: 07.07.2023; после рецензирования/revised: 12.07.2023; принята/accepted: 20.07.2023.