

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ НИОБАТА БАРИЯ - КАЛЬЦИЯ**

О.С. Гусева<sup>1</sup>, О.В. Малышкина<sup>2</sup>, А.С. Митченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»*

*170100, Россия, Тверь, ул. Советская, 4*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35*

*4ikulaeva@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascn/2022.14.572

**Аннотация.** В работе методом твердофазного синтеза получены образцы керамики состава  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$  чистого и с модифицирующими добавками (5%)  $SrTiO_3$ ,  $KTaO_3$  или  $LiTaO_3$ . У всех исследуемых составов керамик выявлено наличие крупных и мелких зерен. Показано, что вхождение  $LiTaO_3$  в состав керамики  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$  на порядок уменьшает размер зерен, а вхождение  $SrTiO_3$  приводит к удлинению формы зерна. На основе анализа элементного состава установлено, что введение модификаторов в состав  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$  уменьшает избыток кислорода в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы, по сравнению с немодифицированной керамикой  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ . Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости практически не зависит от типа модификатора и лежит в интервале 279–285°C. Это на 60 градусов выше температуры Кюри монокристалла  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ . Независимо от температуры измерения, максимальное значение диэлектрической проницаемости имеет материал  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6 + 5\% SrTiO_3$ . Тогда как минимальное значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре имеет образец  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6 + 5\% LiTaO_3$ , а в точке Кюри – образец  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ .

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

### **1. Введение**

Наиболее широко в качестве альтернативы керамики ЦТС в настоящее время рассматриваются ниобаты щелочных металлов и титанаты щелочноземельных металлов, имеющие структуру типа перовскита [1-5]. Структурам типа тетрагональных вольфрамовых бронз (ТТВ) уделяется значительно меньше внимания. Одним из представителей этого класса материалов является ниобата бария–кальция  $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (CBN). Потенциальная возможность их практического применения обусловлена высокой температурой фазового перехода (более 200°C) [6].

Для улучшения пьезоэлектрических свойств керамики ЦТС в нее вводят различные модифицирующие добавки. Следовательно, и свойства других, в частности не содержащих свинец пьезокерамических материалов, должны зависеть от введения модификаторов.

### **2. Постановка задачи**

В настоящее работе для исследования был выбран материал  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$  (CBN30), поскольку, согласно [7], кристаллы  $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

существуют в кристаллической фазе только в интервале  $0,2 < x < 0,4$ , и как нами было показано ранее [8], керамика CBN30 имеет наиболее ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства по сравнению с керамикой CBN с другими значениями  $x$ . В данной статье мы рассмотрим керамику CBN30, модифицированную  $SrTiO_3$ ,  $KTaO_3$  или  $LiTaO_3$  (5 весовых %). При выборе модифицирующих добавок мы руководствовались следующим. Большинство промышленных составов ЦТС содержат от 3 до 5 %  $SrTiO_3$ .  $Li$  благодаря малому ионному радиусу, один из немногих металлов, ионы которого могут занимать вакантные позиции С в структуре ТТВ [9]. Существует информация о возможности замены ионов  $Va$  ионами  $K$  [10]. Катионы  $Nb$ ,  $Ta$  и  $Ti$  взаимозаменямы в структуре ТТВ [11]. Таким образом, представляло интерес проверить влияние добавок  $SrTiO_3$ ,  $KTaO_3$  или  $LiTaO_3$  на структуру и диэлектрические свойства керамики CBN30.

### **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 1300°C,  $KTaO_3$  и  $LiTaO_3$  – при температуре 700°C. Смешивание в определённых пропорциях происходило перед прессованием образцов (под давлением 1000 атмосфер). Образцы спекались при  $T = 1300$  °C.

Несмотря на то, что все заготовки имели диаметр (D) 10,4 мм, после спекания размер образцов различался (см. Таблицу 1). Добавление как 5%  $KTaO_3$  так и 5%  $LiTaO_3$  привело к незначительному уменьшению размера, по сравнению с беспримесным CBN30. Изменение плотности при введении в CBN30 5%  $LiTaO_3$  или 5%  $SrTiO_3$  оказалось более существенным. Если добавление 5%  $LiTaO_3$  привело к увеличению плотности на 4 %, то введение 5%  $SrTiO_3$  уменьшило плотность на 10% (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Характеристики образцов модифицированной керамики CBN30.

Образец	Диаметр, мм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
CBN30	9,30	4700
CBN30 с 5% $KTaO_3$	9,30	4700
CBN30 с 5% $LiTaO_3$	9,45	4900
CBN30 с 5% $SrTiO_3$	9,45	4200

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV. Элементный состав определялся в аналитическом комплексе растрового электронного

микроскопа (РЭМ), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments в режиме отраженных электронов (BSE – back scattered electrons). Как можно видеть, структура всех образцов керамики достаточно однородна (см. рис. 1, 2).

На поверхности керамики большую часть составляют округлые гладкие зерна, без острых углов, плотно прилегающие друг к другу, но имеющие различный размер. Внешний вид зерен образцы *CBN30* и *CBN30* с 5%  $KTaO_3$  очень схож (см. рис. 1 а, б, слева). Они имеют зёрна двух типов: зерна в форме скругленных кубов, сравнительно не большого размера, и значительно более крупные зерна вытянутой формы. Зёрна материала *CBN30* с 5%  $SrTiO_3$  также разделяются на более мелкие и более крупные, но при этом все имеют достаточно сильно вытянутую форму (см. рис. 1 г, левый).

Добавление в керамику *CBN30* 5 % модификатора  $LiTaO_3$  приводит к измельчению зерен, но, как и у составов *CBN30* и *CBN30* с 5%  $KTaO_3$ , можно выделить более мелкие зерна окружной форм и сильно вытянутые зерна (см. рис. 1 (слева) в). В отличие от внешней поверхности, на сколах образцов всех составов зерна практически отсутствуют (см. рис. 1, справа).

Интересно отметить, что образец *CBN30* с 5%  $LiTaO_3$ , с самой мелкой структурой зерен, имеет максимальную, по сравнению с другими образцами плотность. Это, по всей видимости, связано с более плотной упаковкой зёрен, которая возможна именно для зерен маленьких размеров. На сколах у образца *CBN30* с 5%  $LiTaO_3$ , в отличии от трех других исследуемых составов, наблюдается неровные поверхности, то есть присутствуют выступы, которые можно отождествить со сколами отдельных зерен (см. рис. 1 в, правый).

У зерен всех исследуемых составов присутствуют слои роста (см. рис. 2). Их вид позволяет предположить, что наиболее крупные зерна образуются в результате срастания более мелких. Вытянутая форма зерен связана с тем, что рост происходит в одном направлении.

Как можно видеть из представленных изображений структуры (см. рис. 1, 2), у всех исследуемых образцов изображения зерен имеют одинаковый композиционный контраст, из чего следует однородность элементного состава у этих образцов.

Для определения присутствия в образцах модифицирующих добавок и однородности вхождения, было проведено исследование элементного состава. В ходе эксперимента были получены и обработаны спектры в отдельных зернах и суммарный по прямоугольной области, как с поверхности образцов, так и на боковых сколах.

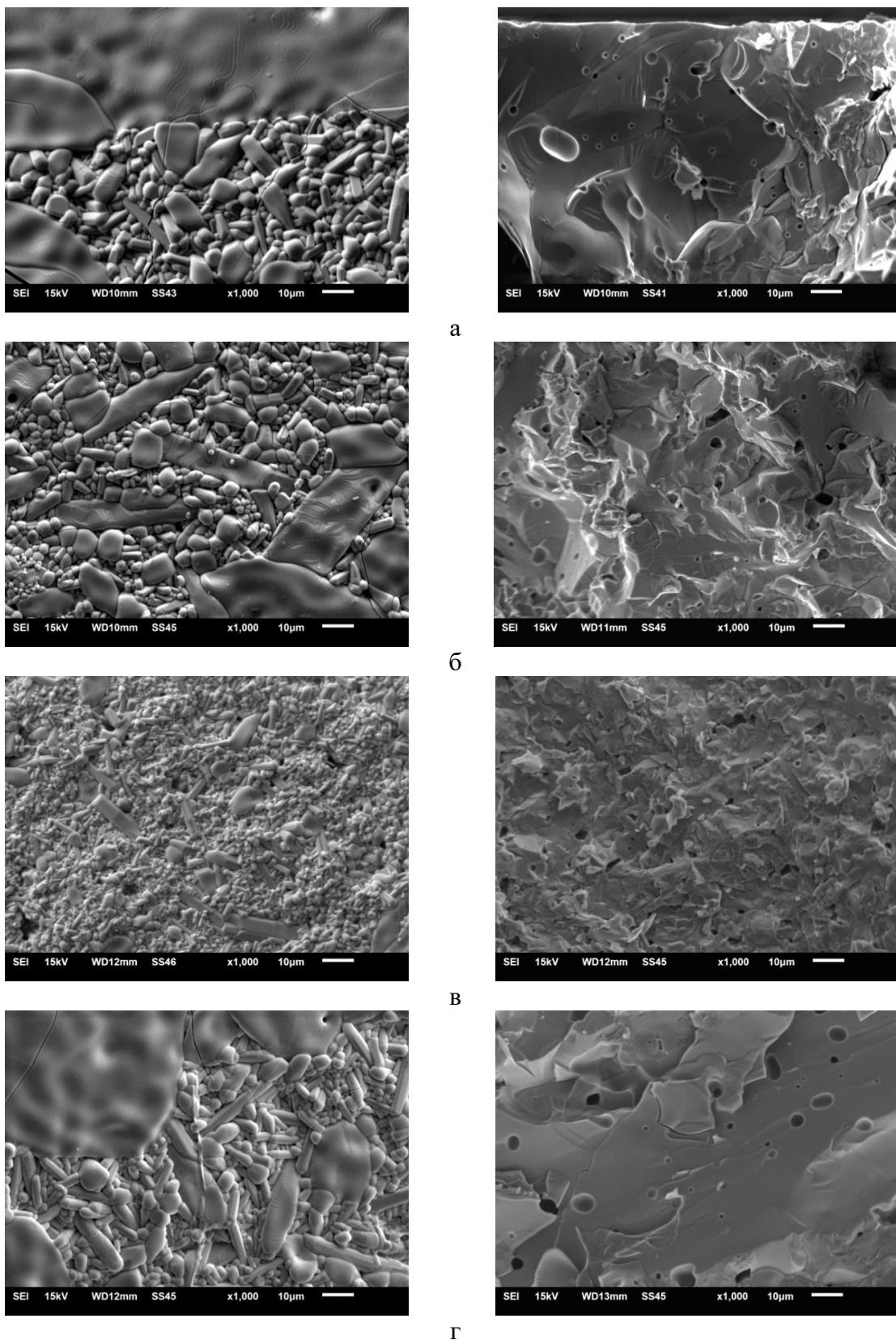


Рис. 1 РЭМ изображения образцов керамики  $CBN30$  (а),  $CBN30$  с 5%  $KTaO_3$  (б),  $CBN30$  с 5%  $LiTaO_3$  (в),  $CBN30$  с 5%  $SrTiO_3$  (г). Масштабная метка 10 мкм. Слева – поверхность, справа – боковой скол.

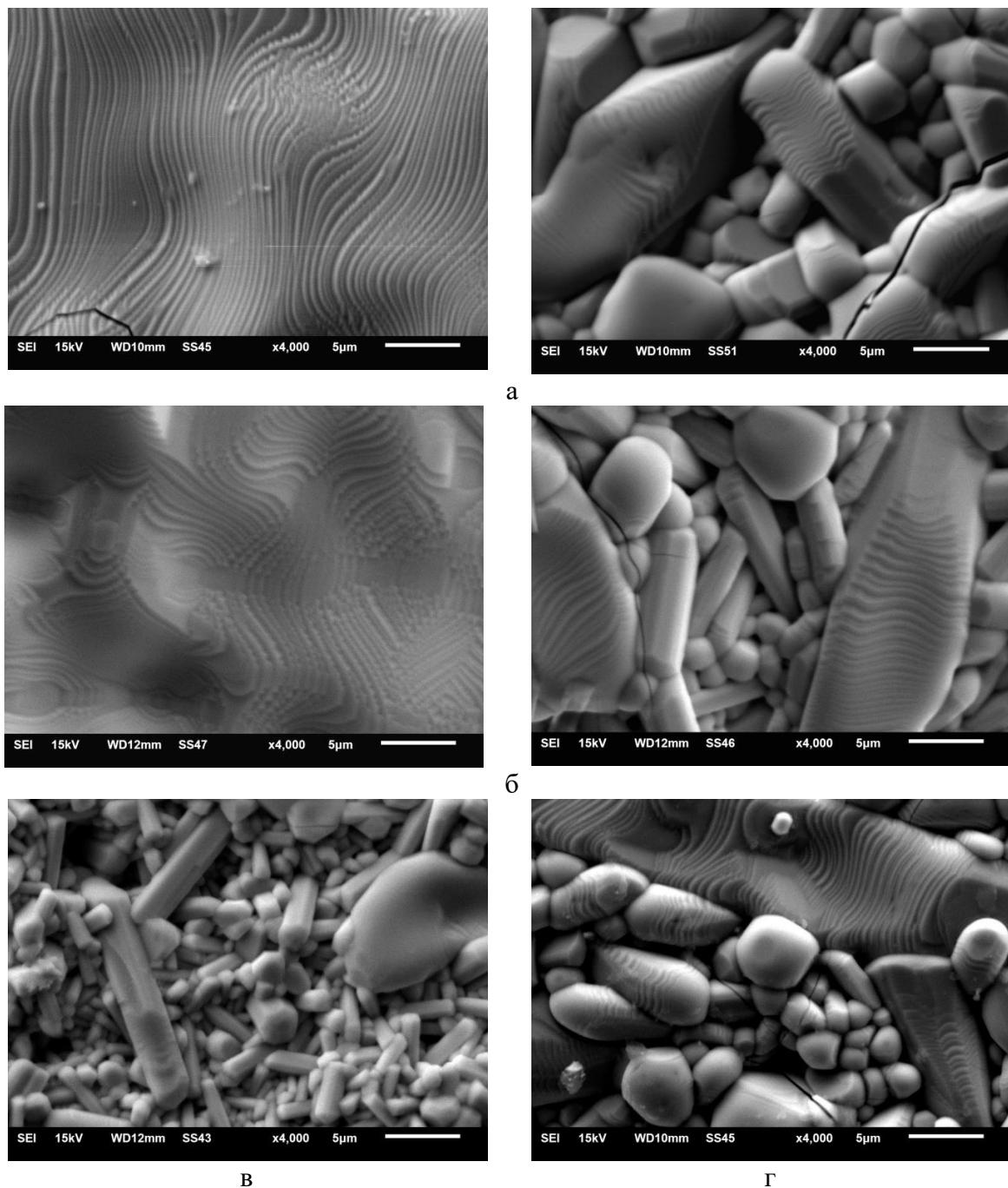


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности образец керамики CBN30 (а), CBN30 с 5%  $SrTiO_3$  (б), CBN30 с 5%  $LiTaO_3$  (в), CBN30 с 5%  $KTaO_3$  (г). Масштабная метка 5 мкм.

Результаты в молярных процентах, полученные на поверхности образцов, представлены на рис. 3-6. Поскольку рентгеновский энергодисперсионный спектрометр не позволяет фиксировать присутствие легких элементов, литий в представленных (см. рис. 6) спектрах отсутствует.

В результате проведенного анализа элементного состава

установлено, что модификаторы входят в образцы равномерно по объему (см. рис. 3-6). Для образца  $CBN30$  с 5%  $LiTaO_3$  такой вывод позволило сделать равномерное распределение  $Ta$ .

Спектр	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Nb</i>	<i>Ba</i>
Спектр 1	76,1	1,9	17,1	4,9
Спектр 2	77,1	1,7	16,9	4,3
Спектр 3	76,3	1,6	17,4	4,7
Спектр 4	78,2	1,6	15,9	4,3
Спектр 5	77,6	1,7	16,3	4,4
Спектр 6	78,5	1,5	15,9	4,1
Спектр 7	82,2	1,3	13,1	3,4
Спектр 8	78,3	1,6	15,9	4,2
<b>Среднее</b>	<b>78,0</b>	<b>1,6</b>	<b>16,1</b>	<b>4,3</b>
<i>по химической формуле</i>	66,7	3,3	22,2	7,8

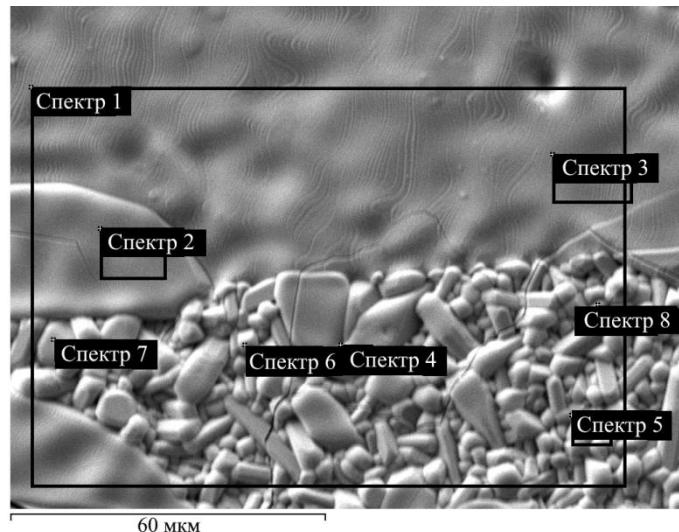


Рис. 3. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики  $CBN30$  и области, по которым брался спектр (изображение).

Спектр	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Nb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ta</i>	<i>K</i>
Спектр 1	69,5	2,2	20,3	6,9	0,6	0,5
Спектр 2	68,7	2,5	21,1	6,7	0,4	0,6
Спектр 3	67,5	2,5	21,8	7,1	0,7	0,4
Спектр 4	71,1	2,1	19,2	6,3	0,7	0,5
Спектр 5	69,1	2,2	20,5	6,9	0,6	0,7
Спектр 6	76,2	1,5	16,2	5,1	0,5	0,5
Спектр 7	40,7	4,4	35,2	17,4	1,1	1,2
Спектр 8	77,5	1,6	15,1	4,7	0,8	0,4
<b>Среднее</b>	<b>67,6</b>	<b>2,4</b>	<b>21,2</b>	<b>7,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>
<i>по химической формуле</i>	66,4	3,1	21,1	7,4	1	1

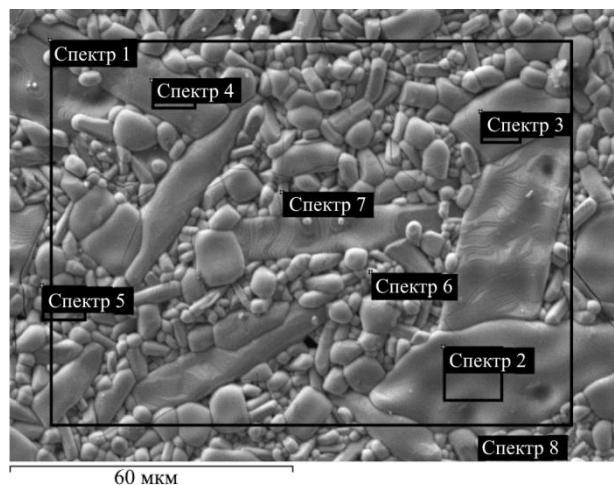


Рис. 4. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики  $CBN30$  с 5%  $KTaO_3$  и области, по которым брался спектр (изображение).

В Таблицах (см. рис. 3-6) также представлено среднее значение для каждого элемента, рассчитанное программно INCA Energy 350 и значение, рассчитанное согласно химической формуле. Избыток кислорода, наблюдаемый у немодифицированного  $CBN30$ , соответствует результатам, полученным ранее для соответствующих монокристаллов [12]. Именно вхождением в структуру ТТВ избытка кислорода объясняется то, что остальные элементы ( $Nb$ ,  $Ca$ ,  $Ba$ ) наблюдаются в недостатке.

Интересно отметить, что у модифицированных составов  $CBN30$  с 5%

$KTaO_3$  и  $CBN30$  с 5%  $SrTiO_3$  избыток по кислороду не такой значительный, а у  $CBN30$  с 5%  $LiTaO_3$  наблюдается его недостаток. Здесь, по всей видимости, можно предположить, что модифицирующие добавки могут занимать те вакантные места в элементарной ячейке структуры  $TTB$ , которые в немодифицированном составе занимают атомы кислорода.

Спектр	O	Ca	Nb	Ba	Ti	Sr
Спектр 1	67,5	2,2	20,1	7,5	1,5	1,2
Спектр 2	70,5	2,4	18,8	6,3	0,9	1,1
Спектр 3	69,0	2,3	19,4	6,9	1,7	0,7
Спектр 4	69,3	2,1	19,7	6,5	1,1	1,3
Спектр 5	73,1	2,0	16,9	5,2	1,4	1,4
Спектр 6	64,4	2,6	22,7	8,2	0,8	1,3
<b>Среднее</b>	<b>69,0</b>	<b>2,3</b>	<b>19,6</b>	<b>6,7</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>
по химической формуле	66,4	3,1	21,1	7,4	1	1

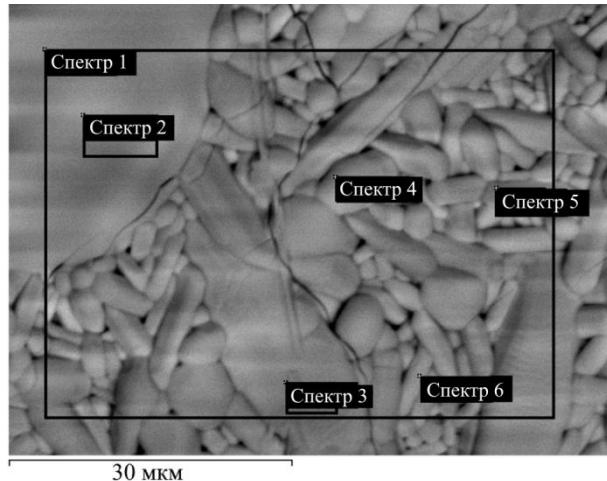


Рис. 5. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики  $CBN30$  с 5%  $SrTiO_3$  и области, по которым брался спектр (изображение).

Спектр	O	Ca	Nb	Ba	Ta
Спектр 1	70,1	2,5	20,2	6,1	1,1
Спектр 2	60,2	3,3	26,5	8,9	1,1
Спектр 3	48,5	4,5	32,1	13,1	1,8
Спектр 4	70,5	2,5	20,2	5,9	0,9
Спектр 5	75,5	2,0	16,9	4,6	1,0
Спектр 6	66,0	2,8	22,2	7,8	1,2
<b>Среднее</b>	<b>65,2</b>	<b>2,9</b>	<b>23,0</b>	<b>7,7</b>	<b>1,2</b>
по химической формуле	66,4	3,1	21,1	7,4	1

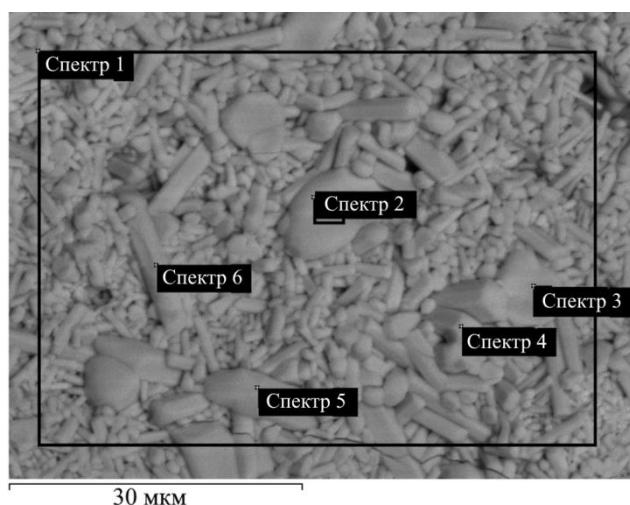


Рис. 6. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики  $CBN30$  с 5%  $LiTaO_3$  и области, по которым брался спектр (изображение).

Соотношение  $Ba / Ca$  как для не модифицированного состава  $CBN30$ , так и для модифицированного, на 10% превышает аналогичное соотношение, полученное из химической формулы. Это, возможно, связано с более низкой температурой плавления  $CaNb_2O_6$  и его частичным испарением в процессе твердофазного синтеза.

У модифицированных составов  $CBN30$  с 5%  $LiTaO_3$  и  $CBN30$  с 5%

$SrTiO_3$  вхождение примесей превышает соответствующее значение по химической формуле (здесь необходимо учитывать, что в случае  $LiTaO_3$  мы имеем ввиду только ионы  $Ta$ , так как  $Li$  в связи с малым атомным номером не фиксируется энергодисперсионным спектрометром). В тоже время у керамики состава  $CBN30$  с 5%  $KTaO_3$  элементы  $K$  и  $Ta$  наблюдаются в значительном (почти 50%) недостатке.

Поскольку практическое применение пьезоэлектрической керамики в первую очередь обусловлено диэлектрическими свойствами, были проведены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 8).

Проведенные исследования диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц показали, что примесь  $SrTiO_3$  приводит к увеличению диэлектрической проницаемости, по сравнению с беспримесной керамикой  $CBN30$  и другими модифицированными составами.

До температур 230°C диэлектрическая проницаемость образцов  $CBN30$  чистого и модифицированного  $KTaO_3$ ,  $LiTaO_3$  практически не зависит от температуры, затем начинается ее рост, обусловленный приближением к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода. Необходимо отметить, что температура Кюри керамического  $CBN30$  на 60 градусов выше, чем у монокристалла, для которого она составляет 217 °C [6].

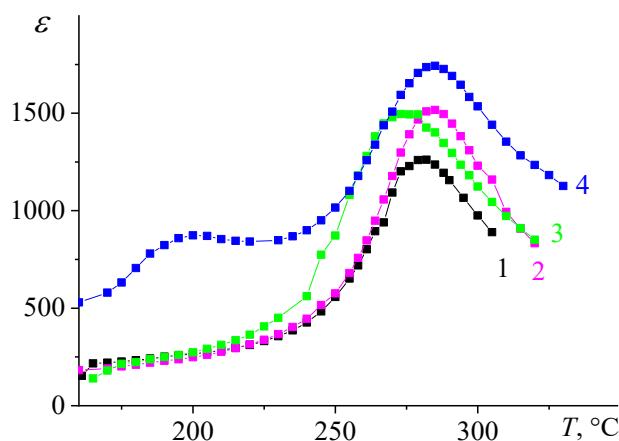


Рис. 8. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик  $CBN30$  чистого (1) и модифицированного  $KTaO_3$  (2),  $LiTaO_3$  (3),  $SrTiO_3$  (4).

У всех составов наблюдается максимум при температуре 278°C, который не зависит ни от частоты измерения, ни от вида модifikатора. Образец  $CBN30$  модифицированный  $SrTiO_3$  имеет дополнительный максимум при температуре 200°C. Поскольку кристаллы ниобата бария-стронция ( $SBN$ ) имеют более низкотемпературный, по сравнению с кристаллами ниобата бария кальция, сегнетоэлектрический фазовый

переход то возможно первый максимум керамики  $CBN30$  с 5%  $SrTiO_3$  обусловлен ростом диэлектрической проницаемости в локальных областях, в которых в структуре ТТВ преобладают ионы стронция.

#### **4. Заключение**

В результате проведённых исследований нами было установлено, что добавление в керамику  $CBN30$  в качестве модификатора  $KTaO_3$  не приводит к существенным изменениям структуры и температурного хода диэлектрической проницаемости. Введение  $LiTaO_3$  в состав  $CBN30$  приводит к существенному уменьшению размера зерен, не оказывая влияния на диэлектрические свойства. Только модифицирование  $SrTiO_3$  приводит к изменению хода температурной зависимости диэлектрической проницаемости – появляется дополнительный максимум, и к увеличению значения диэлектрической проницаемости.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.*

#### **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. Hreščák et al. // Materials. – 2015. – V. 8. – I. 12. – P. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
3. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani et al. // Nature. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
4. **Cross, E.** Lead-free at last / E. Cross // Nature. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 24-25. DOI: 10.1038/nature03142.
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. **Малышкина, О.В.** Пироэлектрические 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. DOI: 10.1134/S1063783414090194.
7. **Eßer, M.** Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze  $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  ( $x=0.28$ ; CBN –28) / M. Eßer, M. Burianek, D. Klimm, M. Mühlberg // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 240. – I. 1-2. – P. 1-5. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)00868-0.
8. **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, nanoструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 85-95. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.085.
9. **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. – P. 17777-17785. DOI: 10.1007/s10854-018-9885-3.
10. **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.
11. **Chen, H.** Induced anisotropic behavior and enhanced electrical properties on hotpressed 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.

12. 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. 211. – I. 1. – P. 76-81. DOI: 10.1080/00150193.2017.1334183.

**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., Hreščák 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 Saito Y., Takao H., Tani T. et al. Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 84-87. 10.1038/nature03028.
4. Cross E. Lead-free at last, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 24-25. DOI: 10.1038/nature03142.
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. 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.
7. Eßer M., Burianek D., Klimm M., Mühlberg M. Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.28$ ; CBN -28), *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 240, issue 1-2, pp. 1-5. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)00868-0.
8. 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 klasteroval, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 85-95. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.085. (In Russian).
9. Yao Y., Guo K., Bi D. et al. Pyroelectric properties of calcium doped strontium barium niobate ceramics  $\text{Sr}_{0.65-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{0.35}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.05-0.425$ ), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, issue – P. 17777-17785. DOI: 10.1007/s10854-018-9885-3.
10. 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.
11. 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.
12. 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. 211, issue 1, pp. 76-81. DOI: 10.1080/00150193.2017.1334183.

*Original paper*

**EFFECT OF MODIFIERS ON THE BARIUM NIOBATE-CALCIUM CERAMICS  
STRUCTURE**

O.S. Guseva<sup>1</sup>, O.V. Malyshkina<sup>2</sup>, A.S. Mitchenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Tver State Medical University, Tver, Russia*

<sup>2</sup>*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.572

**Abstract:** In this work, the ceramic samples  $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$  pure and with modifying additives (5%)  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  or  $\text{LiTaO}_3$  were obtained by solid-phase synthesis. All studied compositions of ceramics revealed the presence of large and small grains. It is shown that the addition of  $\text{LiTaO}_3$  to the composition of  $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramics reduces the grain size by an order of magnitude, while the addition of  $\text{SrTiO}_3$  leads to an elongation of the grain shape. Based on the analysis of the elemental composition, it was found that the introduction of modifiers into the composition of  $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$  reduces the excess of oxygen in the structure of tetragonal tungsten bronze, compared to unmodified

$Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$  ceramics. The maximum on the temperature dependence of the permittivity is practically independent of the type of modifier and is located in the range of 279-285°C. This is 60 degrees higher than the Curie temperature of the  $Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$  single crystal. Regardless of the measurement temperature,  $Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6 + 5\%SrTiO_3$  material has the maximum value of the permittivity. Whereas the minimum value of the permittivity at room temperature has the  $Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6 + 5\%LiTaO_3$  sample, and at the Curie point, the  $Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$  sample.

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

Гусева Ольга Сергеевна – старший преподаватель кафедры медицинской биофизики ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет».

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

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

*Olga S. Guseva – Senior Lecturer, Medical Biophysics Department, Tver State Medical University*

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

*Artem S. Mitchenko – 1<sup>st</sup> year master's student, Tver State University*

Поступила в редакцию/received: 02.09.2022; после рецензирования/revised: 29.09.2022; принята/accepted 05.10.2022.