


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра физики
Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ


Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
« 14 » 06 2024 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА


на тему: Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе нитрата калия с включениями диэлектрических материалов

Исполнитель
студент группы 0102-об

 12.06.2024
(подпись, дата)


В.Р. Насекин

Руководитель
профессор,
д-р физ.-мат. наук

 12.06.2024
(подпись, дата)

Е.В. Стукова

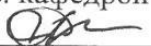
Нормоконтроль

 13.06.2024
(подпись, дата)

И.В. Верхотурова

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
«03» 05 2024 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Насекина Всеволода Романовича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе нитрата калия с включениями диэлектрических материалов
(утверждена приказом от 03.05.24 № 1140-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 14.06.2024 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: образцы композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ (при $x = 0,03, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ и $0,30$), $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_x$ (при $x = 0,05, 0,20$ и $0,30$) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ (при $x = 0,05, 0,15$ и $0,30$), метод растровой электронной микроскопии и метод исследования диэлектрических характеристик

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): получение образцов композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ (при $x = 0,03, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ и $0,30$), $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_x$ (при $x = 0,05, 0,20$ и $0,30$) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ (при $x = 0,05, 0,15$ и $0,30$); исследование композитов методом растровой электронной микроскопии; исследование диэлектрических характеристик образцов; анализ изменения температурного интервала сегнетоэлектрического состояния нитрата калия при включении различных диэлектрических добавок.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.) нет

6. Дата выдачи задания 03. 05. 2024 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Стукова Елена Владимировна, профессор, д-р физ.-мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению (дата): 03.05.2024



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 45 с., 26 рисунков, 17 источников.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ, НИТРАТ КАЛИЯ, ОКСИД ЦЕРИЯ, НИТРАТ БАРИЯ, ОКСИД АЛЮМИНИЯ, КОМПОЗИТ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Целью работы является определение влияния объёмных долей различных диэлектрических добавок на сегнетоэлектрические свойства KNO_3 .

Получены образцы композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ (при $x = 0,03, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ и $0,30$), $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_x$ (при $x = 0,05, 0,20$ и $0,30$) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ (при $x = 0,05, 0,15$ и $0,30$). Полученные композиты исследовались методом растровой электронной микроскопии, а затем исследовались их диэлектрические характеристики.

По результатам проведенных исследований было показано, что при увеличении объемного содержания частиц оксида церия для x от $0,03$ до $0,20$ наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы от 12 градусов для поликристаллического KNO_3 до 65 градусов, при дальнейшем увеличении до $0,30$ сегнетоэлектрическое состояние в нитрате калия не регистрируется. Установлено, что увеличение объемной доли включений нитрата бария до $0,2$ приводит к существенному увеличению температурной области сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия, а увеличение доли частиц включений до $0,3$ приводит к исчезновению сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Выявлено, что для образца композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$ сегнетоэлектрическая фаза расширяется на 23 градуса по сравнению с чистым нитратом калия. Дальнейшее увеличение объемной доли частиц оксида алюминия ведет либо к исчезновению сегнетоэлектрического состояния, либо к дальнейшему увеличению температурного интервала сегнетофазы.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Свойства исходных материалов композитов на основе нитрата калия с включениями диэлектриков	7
1.1 Особенности сегнетоэлектрического состояния в KNO_3	7
1.2 Сегнетоэлектрические свойства композитов на основе KNO_3	11
1.3 Структура, основные и диэлектрические свойства SeO_2 в различных композитах на его основе	15
1.4 Свойства $Ba(NO_3)_2$ и его композиты с KNO_3	19
2 Методика получения образцов и методы исследования	21
2.1 Методика получения образцов	21
2.2 Методы исследования	21
3 Исследование диэлектрических свойств композитов на основе нитрата калия	26
3.1 Диэлектрические свойства композита на основе нитрата калия с включениями оксида церия	26
3.2 Диэлектрические свойства композита на основе нитрата калия с включениями нитрата бария	33
3.3 Диэлектрические свойства композита на основе нитрата калия с включениями оксида алюминия	38
Заключение	42
Библиографический список	43

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики – кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном диапазоне низких температур спонтанной поляризацией. Они, в отличие от пассивных диэлектриков, самопроизвольно поляризованы при отсутствии внешнего электрического поля и относятся к активным диэлектрикам. Свое название «Сегнетоэлектрики» получили от сегнетовой соли, в которой впервые были обнаружены эти необычные свойства. Но, лишь с открытием спонтанной поляризации у титаната бария (BaTiO_3) сегнетоэлектрики получили широкое применение, прежде всего в радиоэлектронике. Кристаллическая структура титаната бария в зависимости от температуры может принимать различную форму. Температура, при которой происходит изменение кристаллической структуры, называется температурой сегнетоэлектрического фазового перехода или точкой Кюри. Благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости они используются в качестве диэлектрика в производстве низкочастотных сегнетокерамических конденсаторов, обладающих высокой удельной емкостью [1].

Одним из представителей сегнетоэлектриков является нитрат калия, который в свою очередь относится к не стандартным сегнетоэлектрикам.

Наличие у нитрата калия KNO_3 прямоугольной петли гистерезиса, низких диэлектрических потерь, низкого значения потенциала переключения и обладание относительно высокой спонтанной поляризацией дает возможность использовать этот материал для создания элементов энергонезависимой памяти. Однако, сегнетоэлектрическая фаза в KNO_3 наблюдается только при охлаждении, в узком температурном интервале (397 – 373 К). Сегнетоэлектрическое состояние этого соединения метастабильно, что позволяет влиять на его температурный интервал путем варьирования различных внешних факторов. Таким образом, возникает актуальная задача в поиске таких условий, благодаря которым полярная фаза в KNO_3 останется стабильной вплоть до комнатной температуры и ниже.

Так как композиты на основе нитрата калия с другими сегнетоэлектриками исследованы достаточно подробно, и доказано, что даже малые добавки других

сегнетоэлектриков могут оказывать существенное влияние на свойства нитрата калия, то интересно посмотреть, как изменятся свойства при использовании в качестве добавки диэлектрик. В связи с этим в данной работе проводилось исследование свойств сегнетоэлектрических композитов на основе нитрата калия с включениями диэлектриков с целью выявления влияния свойств диэлектриков на стабильность полярной фазы нитрата калия [1].

Целью работы является определение влияния объёмных долей различных диэлектрических добавок на сегнетоэлектрические свойства KNO_3 .

Задачи:

1) получить образцы композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ (при $x = 0,03, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ и $0,30$), $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_x$ (при $x = 0,05, 0,20$ и $0,30$) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ (при $x = 0,05, 0,15$ и $0,30$);

2) исследовать образцы композитов методом растровой электронной микроскопии;

3) исследовать диэлектрические характеристики образцов;

4) проанализировать изменения температурного интервала сегнетоэлектрического состояния нитрата калия при включении различных диэлектрических добавок.

1 СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА КАЛИЯ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1.1 Особенности сегнетоэлектрического состояния в KNO_3

Вследствие того, что нитрат калия является одним из перспективных сегнетоэлектрических материалов, исследование его свойств в составе различных композитов имеет важное значение для электроники. Связанно это с тем, что, варьируя различные внешние факторы, появляется возможность влиять на диэлектрические свойства и на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия.

В настоящее время существует ряд работ, посвященных исследованию факторов, определяющих сегнетоэлектрические свойства нитрата калия и влияющих на изменение этих свойств [2 – 5].

Исследование сегнетоэлектрического поведения в KNO_3 и CaCO_3 проводилось в работе [2]. Во время проведения данного исследования был задействован пакет SIESTA, т.е. компьютерная программа для эффективного выполнения расчетов электронной структуры и моделирования молекулярной динамики молекул и твердых тел. Кроме того, были применены подход Берри и метод Souzaetal для расчета точного основного состояния изолятора в присутствии электрического поля [2].

В результате исследования были получены следующие выводы.

1. Для KNO_3 γ -фаза является более стабильной на величину примерно 0,021 эВ, чем арагонит, который считается стабильной фазой KNO_3 при комнатной температуре. Это может быть связано с относительно рыхлой упаковкой ионов вдоль с-направления в обеих кристаллических структурах.

2. Как CaCO_3 , так и KNO_3 во всех своих структурах оказались изоляторами. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны для KNO_3 составляют 1,68, 2,03 и 2,10 эВ. Во всех структурах KNO_3 по сравнению с CaCO_3 расщеплены состояния, лежащие ниже энергии Ферми, с более узким разбросом энергетических состояний.

3. Спонтанная поляризация в γ -фазе KNO_3 и CaCO_3 , по расчетам, составляет 16,6 и 30,6 мкКл/см², причем в последней системе переключение, легко достигается при более низком коэрцитивном поле; однако ни для одного из этих соединений эта кристаллическая структура не является стабильной. γ -фаза KNO_3 является метастабильной, и сегнетоэлектричество может быть индуцировано в тонких пленках за счет внутренних напряжений. В соответствии с KNO_3 , кальцитовая и арагонитовая формы CaCO_3 не проявляют сегнетоэлектрических свойств [2].

Также исследование природы сегнетоэлектричества в KNO_3 проводилось в работе [3]. Для определения сегнетоэлектрических свойств KNO_3 были проведены следующие измерения: низкочастотные измерения, микроволновые коаксиальные измерения, измерения микроволновых возмущений, измерения стоячей волны микроволнового излучения, измерение отражательной способности в дальнем инфракрасном диапазоне, диэлектрические спектры нитрата калия. В результате исследования был сформулирован следующий вывод, что сегнетоэлектричество в KNO_3 представляет собой упорядочение постоянных диполей, в котором сильная решеточно-дипольная связь вызывает наблюдаемый сегнетоэлектрический переход первого рода. Также в данном исследовании было показано, что полуфеноменологическая статистическая теория дает хорошее согласие с экспериментом и предсказывает аномалии, связанные с сегнетоэлектрическим переходом [3].

В работе [4] была исследована зависимость диэлектрической проницаемости и самопроизвольной поляризации сегнетоэлектрика KNO_3 и NaNO_2 от температуры и давления. Измерения диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации (через петли гистерезиса) были выполнены на сегнетоэлектриках KNO_3 (фаза III (γ)) и NaNO_2 (фаза III (γ)). Особый интерес исследования данных сегнетоэлектриков был связан с тем, что они оба демонстрируют переходы первого рода типа порядок-беспорядок через фазовую границу между низкотемпературной сегнетоэлектрической областью и высокотемпературной не сегнетоэлектрической областью. Более того, кристаллическая структура каждого из них

относительно проста, особенно по сравнению с другими сегнетоэлектриками типа порядок-беспорядок. В KNO_3 изотермический и изобарический переходы I–III (α - γ) демонстрировали резкие диэлектрические пики при всех давлениях, причем ϵ_{max} (диэлектрическая проницаемость) увеличивалось с увеличением давления.

В результате данной работы было сформулировано следующие.

1. KNO_3 -I демонстрирует поведение Кюри-Вейсса в зависимости от давления с четко определенной константой Кюри давления и экстраполированным давлением Кюри-Вейсса. Максимальные значения диэлектрической проницаемости на границе I-III (α - γ) возрастают с давлением.

2. В области III (γ) P_s (давление) давал максимальные значения значительно ниже тех, о которых сообщалось ранее. Метастабильный KNO_3 -III при комнатных давлениях и температуре можно получить, сначала подвергая кристалл воздействию высоких давлений (от 1,7 до 4,0 кбар) около 130°C (403 К). Типичные значения P_s для метастабильного KNO_3 -III выгодно отличаются от поликристаллического KNO_3 на металлической подложке [4].

На рисунке 1 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры демонстрирующая наличие трёх фаз нитрата калия.

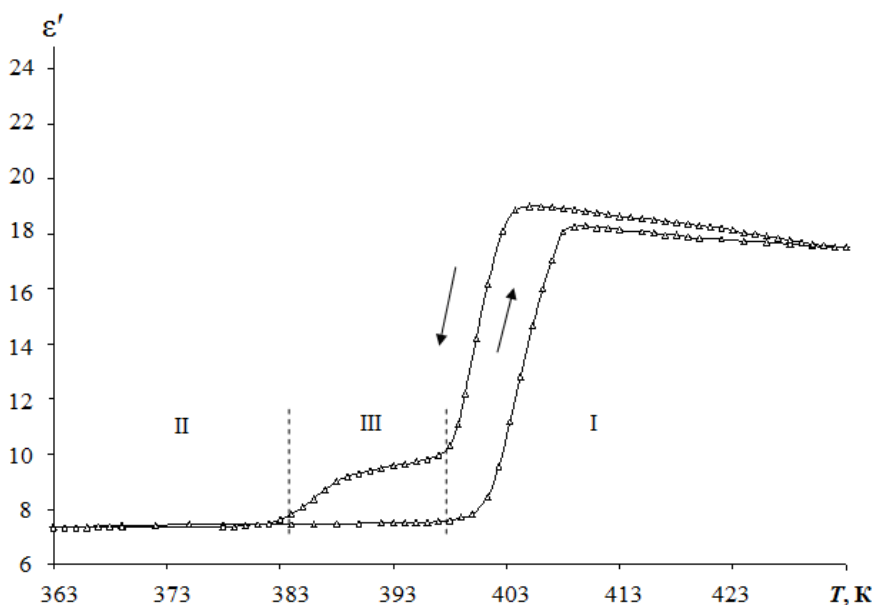


Рисунок 1 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при нагреве и охлаждении для поликристаллического KNO_3 на частоте 1 МГц [9]

Частным случаем рассмотрения зависимости сегнетоэлектрических свойств нитрата калия от температуры, можно считать статью [5], в которой рассматривается сегнетоэлектричество в KNO_3 при комнатной температуре. Считалось, что наблюдение сегнетоэлектрического состояния связано с существованием фазы III в виде метастабильного состояния при комнатной температуре. Последующий рентгеноструктурный анализ подтвердил, что авторы действительно наблюдали фазу III при комнатной температуре и атмосферном давлении, а дальнейшее совершенствование технологии изготовления увеличило срок службы до нескольких недель. Образцы были приготовлены из порошка KNO_3 , который был высушен при $130\text{ }^\circ\text{C}$ (403 K) в вакууме примерно 10 микрон ртутного столба в течение нескольких дней. Затем высушенный порошок наплавляли на медную подложку, которая служила одним из электродов. В качестве второго электрода использовались разные материалы, например, высыхающая на воздухе серебряная краска, коллоидный графит, ртуть и металлическая фольга, прикрепленная, когда KNO_3 был еще расплавлен. Результатами исследования можно считать то, что наблюдалась типичная петля гистерезиса, снятая с частотой 60 циклов в секунду с использованием стандартной схемы Сойера и Тауэра, и фаза III может устойчиво существовать при комнатной температуре, но только при высоком давлении [5].

Электрические свойства нитрата калия и нитрата бария, в системе твёрдого электролита CeO_2 , были представлены в статье [6]. Характеристика, исследования постоянной и анионной проводимости нанодисперсной системы $0,19\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/0,81\text{KNO}_3:\text{CeO}_2$, были измерены от комнатной температуры почти до их температуры плавления. Изначально кристаллы измельчают в агатовой ступке, а затем просеивают. Используют дисперсоид CeO_2 с размером частиц 10 нм. Оба порошка, взятые в определенном составе, перемешивали в присутствии ацетона в течение часа до полного испарения ацетона. После чистки на поверхность наносили серебро для хорошего электрического контакта. Затем

таблетку помещали в подпружиненный держатель образца и отжигали при температуре около 150 °С (423 К) в течение четырёх часов перед записью данных. В результате исследования были сделаны следующие выводы:

- 1) величина усиления зависит от радиуса (r) дисперсоида;
- 2) чем меньше размер частиц, тем больше будет площадь поверхности и выше σ -улучшения, и, следовательно, ожидается, что наноразмерные дисперсионные частицы будут демонстрировать большее повышение проводимости;
- 3) до тех пор, пока молярный процент дисперсоида не достиг стадии, при которой происходит скопление частиц, ожидается, что усиление будет прямо пропорционально общей площади поверхности.

1.2 Сегнетоэлектрические свойства композитов на основе KNO_3

Результаты исследований диэлектрических свойств композитов на основе нитрата калия в различными сегнетоэлектрическими включениями представлены в работах [6 – 8]. Сегнетоэлектрические свойства композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,05, 0,15, 0,25, 0,40, 0,50$, описаны в статье [6].

В кристаллах титаната бария наблюдаются три фазовых перехода, сопровождающиеся изменением структуры и свойств. Фазовые переходы в титанате бария относятся к переходам типа смещения. Ниже температуры 393 К (120 °С) (температуры Кюри) происходит фазовый переход, и до температуры 278 К (5 °С) BaTiO_3 является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса $P4mm$. При температурах ниже 278 К (5 °С), происходит второй фазовый переход, кристалл становится ромбическим. В интервале температур от 183 до 203 К (от минус 90 °С до минус 70 °С) титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этих температур имеет ромбоэдрическую структуру [6].

В результате, исследования было выявлено, что при увеличении содержания BaTiO_3 в композите от $x = 0,05$ до $x = 0,40$ температурная область существования сегнетофазы увеличивается от 12 К для поликристаллического KNO_3 до 65 К для композита с $x = 0,40$, а при $x \geq 0,50$, сегнетофаза не возникает вовсе. В

отличие от чистого KNO_3 , где для появления сегнетофазы образец требуется прогреть до 453 К (180 °С), в композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогревании уже до 423 К (150 °С) [6].

Помимо этого, в статье [6], проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрическом композите $(\text{KNO}_3)_{1-x} / (\text{BaTiO}_3)_x$ степень влияния частиц BaTiO_3 на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для KNO_3 определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами.

В свою очередь, если в статье [6] исследовали сегнетоэлектрические свойства композита $(\text{KNO}_3)_{1-x} / (\text{BaTiO}_3)_x$ только при разных объёмных долях включений, то в статье [1] также исследовали влияние размера частиц включений на свойства композита $(\text{KNO}_3)_{1-x} / (\text{BaTiO}_3)_x$. Так как размер частиц включений зависит от метода их синтеза, то для исследований в статье были использованы две группы образцов композитов: композиты с частицами включений размером 1 мкм, полученными золь-гель методом (ЗГМ), с объёмной долей включений $x = 0,05$ и $0,10$; и композиты с частицами включений размером 2 мкм, полученными твердофазным методом (ТФМ), с такой же объёмной долей включений. В результате, в статье, из полученных зависимостей сделали вывод, что температурный интервал сегнетофазы для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95} / (\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с частицами включений ТФМ составляет 22 °С, сегнетоэлектрическая фаза находится в температурном интервале от 122 °С (395 К) до 100 °С (373 К). Температурный интервал сегнетофазы для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95} / (\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с частицами включений ЗГМ тоже составляет 22 °С, но смещается на 1 °С выше по температуре. При увеличении объёмной доли включений в композит до $x = 0,10$ авторы статьи наблюдали другую картину. Так, для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90} / (\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ с частицами включений ТФМ этот интервал составлял 42 °С, а для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90} / (\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ с частицами включений ЗГМ – 28 °С. Таким образом, авторы сделали вывод, что в композите $(\text{KNO}_3)_{0,95} / (\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ изменение температурного интервала сегнетофазы нитрата калия зависит от размера частиц включений [1].

Также исследования природы сегнетоэлектричества и амплитуда третьей гармоники в композитах на основе KNO_3 проводились в работах [7 – 8]. В данных статьях исследовались, такие композиты, как $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$.

Ниобат калия (KNbO_3) является сегнетоэлектриком первого рода с точкой Кюри вблизи 708 К (435 °С). Титанат свинца (PbTiO_3) – широко распространенный сегнетоэлектрик, имеющий структуру перовскита. При комнатной температуре имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $P4mm$). При нагревании до температуры Кюри, равной 766 К (493 °С), испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход из тетрагональной полярной в кубическую неполярную фазу [7 – 8].

Ниобат лития (LiNbO_3) является одноосным сегнетоэлектриком с ромбоэдрической структурой и температурой Кюри ~ 1483 К (1210 °С) [7 – 8].

По результатам исследования для композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ были сделаны следующие выводы:

1) из температурного хода приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{привед}}$ следует, что добавление малых частиц KNbO_3 к KNO_3 приводит к большему расширению области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с образцами чистого нитрата калия;

2) с увеличением доли частиц KNbO_3 в образцах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ наблюдается рост максимального значения диэлектрической проницаемости, что вероятнее всего обусловлено наличием поляризации Максвелла-Вагнера;

3) полученные результаты по генерации высших гармоник свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрического состояния в композите $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ при $x = 0,60$, что скорее всего связано с сильным размытием нижнего фазового перехода, и одновременным сосуществованием в этой области сегнето- и парафаз;

4) эффекты взаимодействия частиц в композите приводят к расширению сегнетофазы KNO_3 , однако это расширение меньше, чем для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)$ при том же процентном содержании объемной доли включений; в отличие от

BaTiO_3 введение в состав композита частиц KNbO_3 при $x \geq 0,50$ не приводит к исчезновению сегнетофазы.

Исследования амплитуды третьей гармоники прессованных образцов KNO_3 с добавкой малых частиц (≤ 30 мкм) PbTiO_3 для x от 0,05 до 0,60, в статье [7], показали, что при увеличении содержания PbTiO_3 в композите температурная область существования сегнетофазы увеличивается по сравнению с чистым нитратом калия на 23 К.

Экспериментальные данные позволили авторам выделить следующие особенности, присущие исследованным композитам. При увеличении объемного содержания частиц примеси наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы. В отличие от чистого KNO_3 , где обязательным условием появления сегнетофазы является прогрев образца выше 445 К (172 °С), в исследуемых композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогреве уже до 425 К (152 °С).

На рисунке 2 представлены зависимости ширины температурного интервала существования сегнетофазы от составов композитов, из которого трудно установить определенную закономерность влияния включений на стабилизацию сегнетофазы в нитрате калия.

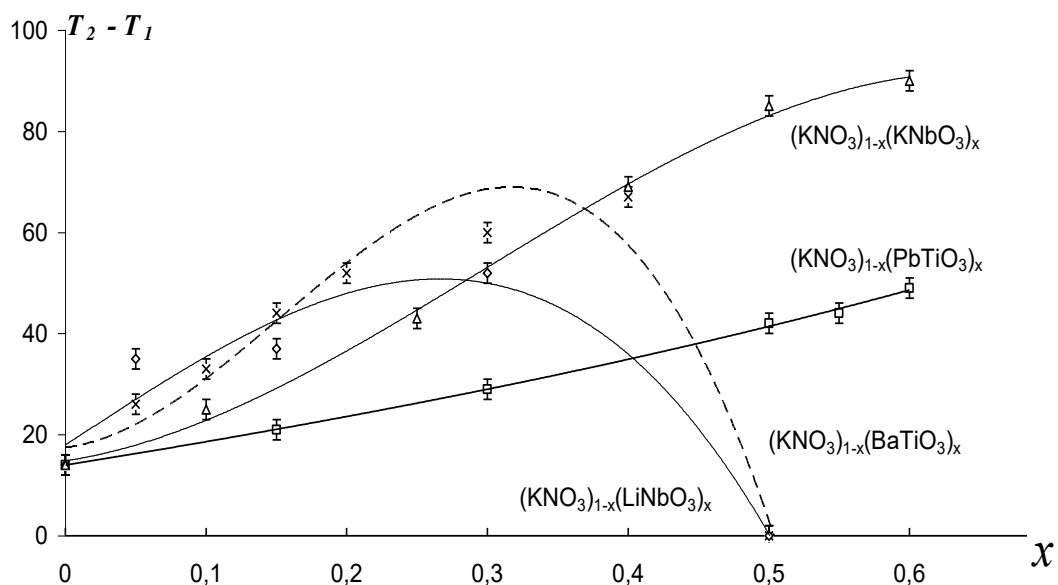


Рисунок 2 – Зависимость температурного интервала существования сегнетофазы от составов композитных образцов [8]

В основном, в различных статьях и литературе свойства сегнетоэлектрической фазы нитрата калия исследовались в композитах с другими сегнетоэлектриками, но с материалами, не относящимися к классу сегнетоэлектриков проводилось крайне редко. Вследствие этого фактора в данной работе были выбраны в качестве добавки к нитрату калия – оксид церия CeO_2 и нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

1.3 Структура, основные и диэлектрические свойства CeO_2 в различных композитах на его основе

Диоксид церия – твёрдое вещество бледно-желтого цвета из-за переноса электрона $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ и имеет кристаллическую структуру типа флюорита с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Элементарная ячейка диоксида церия изображена на рисунке 3 [9].

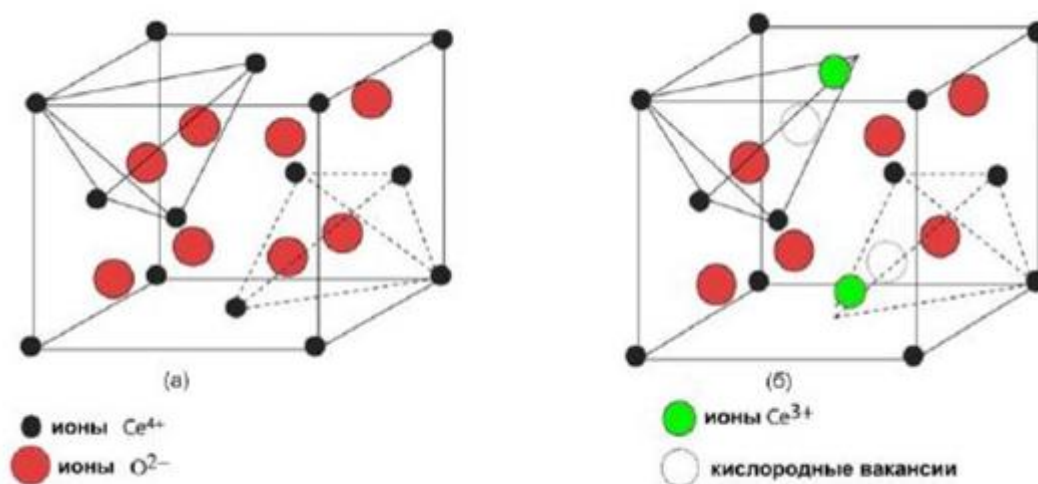


Рисунок 3 – Элементарная ячейка нанодисперсного диоксида церия [9]

В гранецентрированной кубической структуре диоксида церия ионы Ce^{4+} образуют кубическую плотную упаковку, все ионы кислорода O^{2-} занимают тетраэдрические позиции, а октаэдрические остаются вакантными.

В восстановительной атмосфере из диоксида церия образуется нестехиометрический диоксид церия с общей формулой CeO_{2-x} (где x от 0 до 0,5). Структура флюорита сохраняется в восстановительной атмосфере до 650°C . При этом параметр элементарной ячейки увеличивается, что связано с уменьшением количества ионов Ce^{4+} и ростом Ce^{3+} (радиус Ce^{3+} больше радиуса иона Ce^{4+}). Нестехиометрический оксид, образующийся в восстановительной атмосфере, легко

окидается до CeO_2 на воздухе или в мягких окислительных условиях. Восстановление диоксида церия происходит при температуре от $800\text{ }^\circ\text{C}$ до $900\text{ }^\circ\text{C}$, при этом происходит образование кубической фазы Ce_2O_3 . Спектр комбинационного рассеяния подтверждает дефектную структуру в диоксиде церия при низких температурах (меньше $300\text{ }^\circ\text{C}$) [10].

Нанокристаллический оксид церия считается одним из перспективных объектов для применения в различных областях, например, в катализе или биомедицине. При переходе в наноразмерное состояние на поверхности частиц образуются ионы Ce^{3+} , что приводит к формированию кислородных вакансий вследствие кислородной нестехиометрии. Появление таких собственных дефектов ведет к изменению кислородной нестехиометрии [11].

Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал, что наличие ионов Ce^{3+} в нанокристаллах CeO_2 приводит к росту концентрации кислородных вакансий в кристаллической структуре CeO_2 . Спектр поглощения описывается электронными переходами между валентной зоной и незаполненной 4f-орбиталью иона Ce^{4+} , формирующих полосу переноса заряда $\text{O } 2p^6 \rightarrow \text{Ce } 4f^0$ в спектрах поглощения. На спектрах фотолюминесценции полоса $3,3\text{ эВ}$ обусловлена излучательными межконфигурационными $5d \rightarrow 4f$ переходами в ионах Ce^{3+} , находящихся в узлах кристаллической решетки в качестве ионов замещения [11].

В статье [12] описываются электропроводности и диэлектрические свойства керамики на основе тетрагональных твердых растворов $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$. Фазовый состав и кристалличность порошков определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-600. Суммарная проводимость и диэлектрические параметры измерялись при температурах от 300 до 1000 К (от $27\text{ }^\circ\text{C}$ до $727\text{ }^\circ\text{C}$) и частотах от 1 кГц до 1 МГц с помощью автоматизированной измерительной системы. В данном исследовании образцы керамики имели форму параллелепипедов толщиной от $3,5$ до 4 мм . Результаты, которые были получены в статье показывают, что размер частиц керамических порошков мало влияет на электропроводность керамики $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$, полученной спеканием порошков

выше 1775 К (1502 °С), и также, что общая проводимость керамики слабо зависит от содержания церия [12].

Описание особенностей транспортных свойств электролитов на основе CeO_2 было представлено в статье [13]. Наряду с четырехзондовым методом измерения электропроводности, который проходил на постоянном токе в воздушной среде в интервале температур от 600 °С до 900 °С (от 873 до 1173 К), также в работе применялся метод импедансной спектроскопии для разделения вкладов объема и границ зерен в общую проводимость. Содержание компонентов в исходных материалах и твердооксидных композициях исследовалось с помощью эмиссионного спектрометра. В данной статье, измерения четырехзондовым методом общей электропроводности электролитов $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ показали, что с увеличением концентрации происходит увеличение проводимости, при этом для системы с самарием она ниже, чем для системы с неодимом. Помимо этого, в статье было показано, что наибольший вклад в снижение проводимости вносит сопротивление границ зерен, что особенно проявляется для керамических образцов с самарием. Мода меньшей интенсивности при частоте $\sim 550 \text{ см}^{-1}$, принадлежит колебательным состояниям кислородных вакансий, связанных с катионом допанта. Увеличение содержания допанта в $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ не влияет на положение моды F_{2g} , а лишь уменьшает ее интенсивность [13].

Диэлектрические свойства наночастиц CeO_2 при различных температурах исследовались в статье [14]. Диэлектрическую проницаемость и потери измеряли при различных температурах и частотах в диапазоне от 298 К (25 °С) до 623 К (350 °С) и от 100 Гц до 1 МГц. В качестве метода получения наночастиц CeO_2 , в статье, был использован бесшаблонный метод осаждения. Метод моделирования всей порошковой структуры был применен к данным рентгеновской дифрактометрии для точного измерения размера кристаллических доменов и их распределения по размерам. Микроструктурную топографию и химический анализ образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, где дополнительно для предотвращения накопления заряда образцы были покрыты

углеродом, и для измерения картин в среде авторы статьи использовали энерго-дисперсионный рентгеновский спектроскопический метод. В результате, авторы заметили, что рамановская линия первого порядка была получена на отметке около 465 см^{-1} , что соответствует тройной вырожденной комбинационной активной оптической фононной моде (F_{2g}). Высокие значения диэлектрической проницаемости для компактных спеченных наночастиц CeO_2 наблюдались в низкочастотных областях из-за структурной неоднородности, которая образуется из-за большого отношения поверхности наночастиц к объему. Кроме того, исследования показали значительное снижение значений диэлектрической проницаемости с повышением температуры до 373 К ($100 \text{ }^\circ\text{C}$). Помимо этого, в статье установлено, что переменная проводимость, измеренная для подготовленных образцов CeO_2 , постоянна при повышении температуры до 450 К (177°C), и возрастает с повышением температуры выше 450 К (177°C) [14].

В работе [15] исследовалось влияние легирования на диэлектрические свойства оксида церия в микроволновом и дальнем инфракрасном диапазоне частот, при комнатных температурах. Порошки нелегированного CeO_2 и порошки, содержащие различные концентрации (до 20 %) Ca_2 , получали традиционным твердотельным керамическим способом. Диэлектрическую добротность образцов измеряли резонаторным методом в резонансном режиме $\text{TE}_{01\delta}$, где реакцию данного режима на температуру наблюдали двумя методами: методом Хакки и Коулмана в области от 20 до 80°C (от 293 К до 353 К) и методом resonant cavity в области от 250 до 300 К (от $-23 \text{ }^\circ\text{C}$ до $27 \text{ }^\circ\text{C}$). Низкотемпературные диэлектрические свойства на сверхвысоких частотах измеряли путем размещения полости на холодной головке криостата Гиффорда Мак-Махона замкнутого цикла, а диэлектрические свойства определяли с помощью векторного анализатора цепей в диапазоне температур от 20 до 300 К (от минус $253 \text{ }^\circ\text{C}$ до $27 \text{ }^\circ\text{C}$). В результате авторы пришли к выводу, что легирование TiO_2 уменьшает резонансную частоту τ_r и улучшает диэлектрическую проводимость ϵ' , но диэлектрические потери значительно увеличиваются. Ещё авторы отметили, что значения ϵ' улучшаются при

добавлении 1 % CaCO_3 , но ухудшаются по мере увеличения содержания Ca_2 . Разница между ϵ' измеренная и экстраполированная на основе ИК-данных, дает информацию о величине внешних диэлектрических потерь. Субмиллиметровые данные показали, что такого рода температурная зависимость внешних потерь в основном связана с температурной зависимостью добротности [15].

1.4 Свойства $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и его композиты с KNO_3

Свойства нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ описаны в статье [6]. В данной работе монокристаллы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ были выращены путем медленного выпаривания водного раствора. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) и потери ($\tan \delta$) были измерены в диапазоне частот от 100 Гц до 100 кГц, при температурах: от комнатной температуры, до 400 °С. В результате настоящее исследование диэлектрических свойств $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ показало аномалии в диэлектрических потерях и проводимости при более высоких температурах, свыше 250 °С. Это объясняется фазовым переходом порядок-беспорядок из-за ориентации группы NO_3 , как в случае $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Ослабление связей из-за беспорядка может привести к образованию анионных вакансий [6].

Электрические свойства нитрата калия и нитрата бария, в системе твёрдого электролита CeO_2 , были представлены в статье [7]. Характеристика, исследования постоянной и анионной проводимости нанодисперсной системы $0,19\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-0,81\text{KNO}_3:\text{CeO}_2$, были измерены от комнатной температуры почти до их температуры плавления. Изначально кристаллы измельчают в агатовой ступке, а затем просеивают. Используют дисперсоид CeO_2 с размером частиц 10 нм. Оба порошка, взятые в определенном составе, перемешивали в присутствии ацетона в течение часа до полного испарения ацетона. После чистки на поверхность наносили серебро для хорошего электрического контакта. Затем таблетку помещали в подпружиненный держатель образца и отжигали при температуре около 150 °С в течение четырёх часов перед записью данных. В результате исследования были сделаны следующие выводы:

- 1) величина усиления зависит от радиуса (r) дисперсоида;

2) чем меньше размер частиц, тем больше будет площадь поверхности и выше σ -улучшения. Следовательно, ожидается, что наноразмерные дисперсионные частицы будут демонстрировать большее повышение проводимости;

3) до тех пор, пока молярный процент дисперсоида не достиг стадии, при которой происходит скопление частиц, ожидается, что усиление будет прямо пропорционально общей площади поверхности.

Анализ проводимости по переменному току и комплексный импеданс смешанных кристаллов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ представлен в статье [8]. Исследования проводимости и спектроскопические исследования комплексного импеданса проводились в диапазоне температур: от комнатной до температуры плавления их соответствующих систем, и в диапазоне частот от 50 кГц до 1 МГц. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и KNO_3 получали дроблением монокристаллов, выращенных методом медленного испарения. Температуру печи контролировали с помощью ПИД-регулятора с точностью ± 1 °С. Используя низкочастотный анализатор импеданса HP 4192A с тестовой оснасткой HP-16048B, были выполнены измерения импеданса. Образцу давали оставаться при каждой температуре в течение примерно 30 мин для достижения однородной температуры, и импеданс измеряли, подавая сигнал переменного тока 1 В (от пика к пику). Исследования комплексного импедансного анализа $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и KNO_3 с различным молярным процентным содержанием показали значительное увеличение проводимости переменного тока в смешанных системах по сравнению с чистыми. Максимальное наблюдаемое усиление было примерно на два порядка для 91 моль. Эти результаты позволили авторам сделать вывод, что повышенная проводимость в композитах $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ обусловлена поляризацией пространственного заряда и увеличением числа вакансий ионов K^+ . Также образование твердого раствора в смешанной системе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ усиливает ионную проводимость [8].

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методика получения образцов

В качестве объектов исследования использовались композиты на основе нитрата калия с различными диэлектрическими добавками:

1) с включениями оксида церия: $(\text{KNO}_3)_{0,97}/(\text{CeO}_2)_{0,03}$, $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{CeO}_2)_{0,05}$, $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{CeO}_2)_{0,1}$, $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{CeO}_2)_{0,15}$, $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{CeO}_2)_{0,2}$, $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{CeO}_2)_{0,3}$;

2) с включениями нитрата бария: $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,05}$, $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,2}$, $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,3}$;

3) с включениями оксида алюминия: $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$, $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,15}$, $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$.

Для получения композитов использовались порошки химически чистых KNO_3 , CeO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Al_2O_3 с размером частиц от 1 до 3 мкм. Порошки смешивались в соответствующих пропорциях и тщательно перемешивались в агатовой ступке, затем из них прессовались образцы в виде таблеток с диаметром 10 мм, и толщиной от 1 мм до 2 мм при давлении $8 \cdot 10^3$ кг/см². Полученные образцы исследовались методом линейной диэлектрической спектроскопии.

2.2 Методы исследования

Для исследования диэлектрических свойств использовался метод линейной диэлектрической спектроскопии.

Диэлектрическая спектроскопия измеряет диэлектрические свойства среды в зависимости от частоты. Она основана на взаимодействии внешнего поля с электрическим дипольным моментом образца, часто выражаемым через диэлектрическую проницаемость. В методе диэлектрической спектроскопии под дисперсией диэлектрической проницаемости понимают ее зависимость от частоты электрического поля: $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$. Важным свойством диэлектрической дисперсии следует считать выполнение соотношений Крамерса–Кронига, связывающих частотную зависимость действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ [16]:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = 2/\pi \int \varepsilon''(\Omega) [\omega^2 - \Omega^2]^{-1} \Omega d\Omega , \quad (1)$$

$$\varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty = 2/\pi \int [\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_\infty] \omega (\Omega^2 - \omega^2)^{-1} \omega d\Omega , \quad (2)$$

где ω – частота электрического поля;

Ω – характеристическая частота;

ε_∞ – величина диэлектрической проницаемости при более высокой частоте по сравнению с частотой дисперсии.

Эти соотношения позволяют по известной частотной зависимости поглощения $\varepsilon''(\Omega)$ вычислить частотную зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\omega)$. И напротив, по частотной зависимости $\varepsilon'(\Omega)$ аналитически (или численными методами с помощью ЭВМ) можно определить частотную зависимость коэффициента потерь $\varepsilon''(\Omega)$ [16].

Соотношения Крамерса–Кронига носят универсальный характер для описания явления дисперсии ε и позволяют не только контролировать экспериментальные результаты, но и получить интересные прогнозы о диэлектрических потерях. Например, можно вычислить статическую диэлектрическую проницаемость [16]:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon'(0) = \varepsilon_\infty + 2/\pi \int \varepsilon''(\Omega) [\omega^2 - \Omega^2]^{-1} \Omega d\Omega . \quad (3)$$

Другие комплексные параметры – такие как коэффициент оптического преломления и коэффициент распространения СВЧ электромагнитных волн в диэлектрике – можно однозначно выразить через комплексную величину ε^* [16].

В кристаллах активных диэлектриков (по различным кристаллографическим направлениям) обычно наблюдаются несколько областей дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$, которые образуют диэлектрический спектр. Исследование диэлектрических спектров является одним из важных физических методов изучения свойств диэлектриков. Частотная зависимость ε дает возможность не только составить ка-

чественное суждение о физической природе и механизмах диэлектрической поляризации и потерь в том или ином веществе. Кроме того, можно получить количественные данные о характеристических частотах (Ω_k) и диэлектрических вкладах этих механизмов поляризации. Исследование диэлектрических спектров в температурном интервале, т.е. $\epsilon^*(\omega, T)$, позволяет определить температурную зависимость характеристических частот и других параметров различных механизмов поляризации. В ряде случаев значительный интерес представляет также исследование влияния напряженности электрического поля на свойства диэлектрика в области дисперсии, т.е. исследуется сложный комплекс зависимостей $\epsilon^*(\omega, T, E)$ [16].

Чтобы провести подробное исследование диэлектрического спектра, нужно выполнить диэлектрические измерения в широком диапазоне частот. Этот спектр включает в себя не только низкочастотный диапазон (от 10^{-3} до 10^8 Гц), но также и сверхвысокочастотный (от $3 \cdot 10^8$ до 10^{11} Гц), субмиллиметровый (от 10^{11} до 10^{12} Гц) и инфракрасный (от 10^{12} до 10^{14} Гц) диапазоны. Для таких исследований используются различные экспериментальные методы и установки [16].

Дисперсия ϵ характеризуется различными параметрами, определяемыми из экспериментальных данных. Дисперсионной частотой называется такая частота, при которой наблюдается максимум $\epsilon''(\omega)$. Ширину спектра определяют по разности частот, при которой этот максимум снижается вдвое. Глубиной дисперсии ϵ можно назвать относительный вклад в величину $\epsilon(0)$ того механизма поляризации, который «выключается» в процессе дисперсии [16].

Математические закономерности, описывающие изменения $\epsilon^*(\omega)$, устанавливаются исходя из простых модельных представлений о физических процессах, происходящих в диэлектриках в переменном синусоидальном поле. Различают релаксационную дисперсию ϵ , когда $\partial\epsilon'/\partial\omega < 0$ и ϵ'' имеет пологий максимум, и резонансную, когда $\partial\epsilon'/\partial\omega$ изменяет знак и ϵ'' имеет острый максимум. Простейшими уравнениями, описывающими два вида дисперсии, являются соответственно уравнение Дебая и уравнение Друде–Лоренца [16]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot (1 + i\omega\tau)^{-1}, \quad (4)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot [1 - (\omega/\omega_T)^2 + i\Gamma\omega/\omega_T]^{-1}, \quad (5)$$

где τ – время релаксации, зависящее от температуры;

ω_T – поперечная оптическая частота;

$\Gamma = \gamma/\omega_T$ – относительное затухание осциллятора.

При большом затухании осциллятора ($\Gamma > 1$) уравнение (5) переходит в уравнение (4), в котором $\tau = \Gamma/\omega_T$, т.е. осциллятор становится «переторможенным» [16].

Если в диэлектрике в исследуемом диапазоне частот нет ни релаксационной, ни резонансной дисперсии, то $\varepsilon'(\omega)$ остается постоянной величиной, а $\varepsilon''(\omega)$ определяется удельной проводимостью σ и снижается с ростом частоты [16]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\sigma/\omega\varepsilon_0, \quad (6)$$

где ε_0 – электрическая постоянная;

σ – удельная проводимость.

Последнее уравнение не является дисперсионным, хотя оно и описывает зависимость $\varepsilon^*(\omega)$. В случае, когда величина проводимости σ не зависит от частоты, электропроводность не может давать вклад в ε' – действительную часть диэлектрической проницаемости [16].

Таким образом, имеются три основные частотные зависимости $\varepsilon^*(\omega)$, приведенные в формулах (4), (5) и (6). Однако при экспериментальных исследованиях диэлектриков иногда нельзя установить столь определенные закономерности. Это чаще всего происходит из-за неизбежных погрешностей в измерениях ε' и ε'' . Кроме того, согласно многим экспериментальным данным, диэлектрическая проницаемость и потери все же (иногда в малой степени) изменяются с частотой в широком диапазоне частот. Это может означать, что поляризация в реальных

диэлектриках приводит к гораздо более пологому, «размытому» дисперсионному спектру $\varepsilon^*(\omega)$, чем ожидается из рассмотренных моделей поляризации. Кроме того, возможны случаи, когда при уверенном наблюдении дисперсии ε в некотором диапазоне частот все же нельзя четко определить, какой именно моделью – резонансной или релаксационной – нужно воспользоваться. Эта неопределенность может быть вызвана не только особенностями поляризации исследуемого вещества, но и неизбежными погрешностями измерений ε' и ε'' [16].

Во многих случаях приближение теории к эксперименту может быть сделано за счет предположения о распределении в некотором диапазоне частот собственных частот релаксаторов (представляющих релаксационные процессы) или осцилляторов (описывающих резонансные процессы). Очевидно, что любое распределение приводит к расширению области дисперсии, т. е. характеризует размытые спектры. В таких спектрах существенно изменяются параметры, характеризующие дисперсию ε : увеличивается ширина спектра, понижается максимум диэлектрических потерь, может измениться также средняя частота дисперсии. Обе теоретические модели Дебая и Лорентца, приводящие соответственно к релаксационной и к резонансной дисперсии, могут быть преобразованы для описания размытых диэлектрических спектров [16].

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА КАЛИЯ

3.1 Диэлектрические свойства композита на основе нитрата калия с включениями оксида церия.

Для исследований были получены следующие образцы композитов: $(\text{KNO}_3)_{0,97}/(\text{CeO}_2)_{0,03}$, $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{CeO}_2)_{0,05}$, $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{CeO}_2)_{0,1}$, $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{CeO}_2)_{0,15}$, $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{CeO}_2)_{0,2}$, $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{CeO}_2)_{0,3}$;

На первом этапе исследований были проанализированы электронные фотографии поверхности полученных образцов с помощью РЭМ. На рисунке 4 показана электронная фотография поверхности образца с 3 % включений, в то время, как на рисунках 5 и 6, продемонстрированы фотографии поверхности образцов с 5 % и 20 % включений.

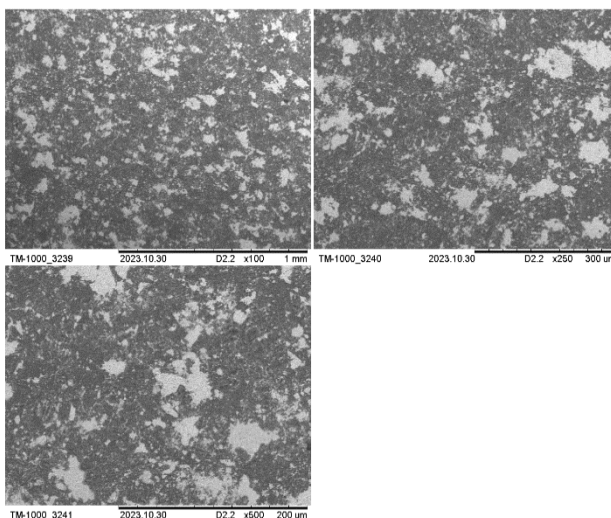


Рисунок 4 – Электронные фотографии образца $(\text{KNO}_3)_{0,97}/(\text{CeO}_2)_{0,03}$

На рисунках 4 и 5 можно наблюдать некую агломерацию частиц, т.е. скопление (прилипание) частиц поликристаллического CeO_2 . Помимо тех процентных долей оксида церия представленных на электронных фотографиях агломерацию частиц на поверхности также имеет 10 % – оксида церия.

В свою очередь, на рисунке 6, на поверхности образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{CeO}_2)_{0,2}$ наблюдается равномерное распределение частиц по поверхности образца. Данное равномерное распределение также характерно для 15 % и 30 % – оксида церия.

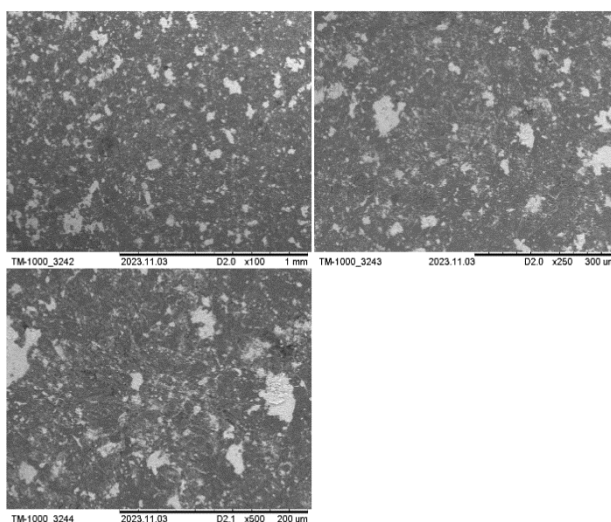


Рисунок 5 – Электронные фотографии образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{CeO}_2)_{0,05}$

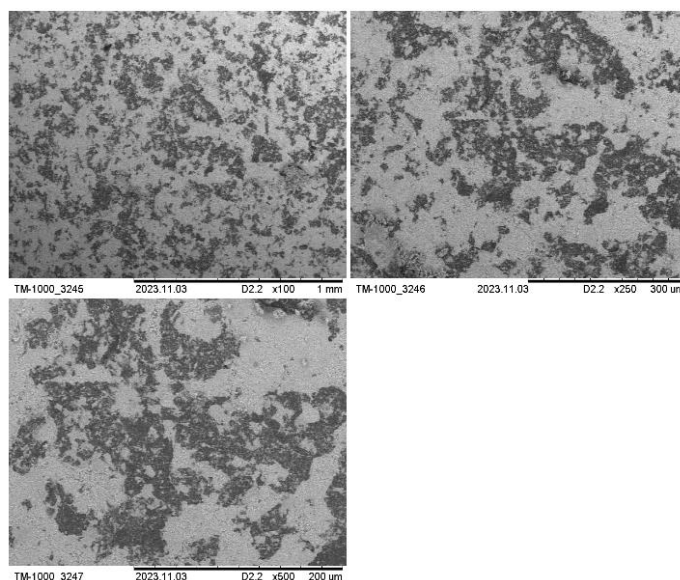


Рисунок 6 – Электронные фотографии образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{CeO}_2)_{0,2}$

Для дальнейшего анализа результатов диэлектрических характеристик композитов с включениями оксида церия проводилось исследование и строилась зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для чистого оксида церия, показанная на рисунке 7.

По зависимости для чистого оксида церия видно, что в отличие от сегнетоэлектриков оксид церия, являющийся диэлектриком, при увеличении температуры практически не показывает изменения диэлектрической проницаемости, а его $\epsilon'(\text{max}) = 17,677$.

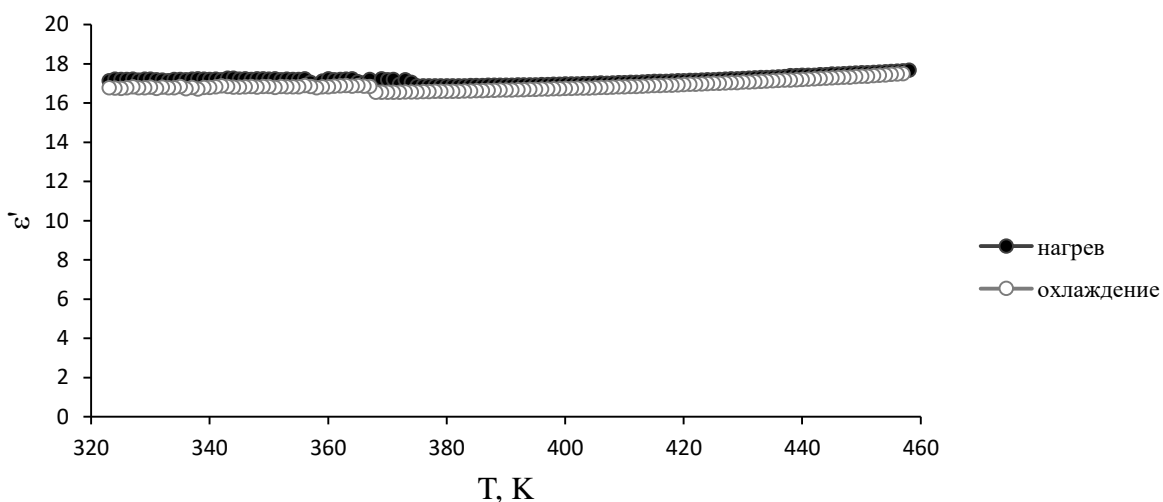


Рисунок 7 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца CeO_2 на частоте 500 кГц

В результате проведенных исследований для образца $(\text{KNO}_3)_{0,97}/(\text{CeO}_2)_{0,03}$ была получена следующая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц, представленная на рисунке 8.

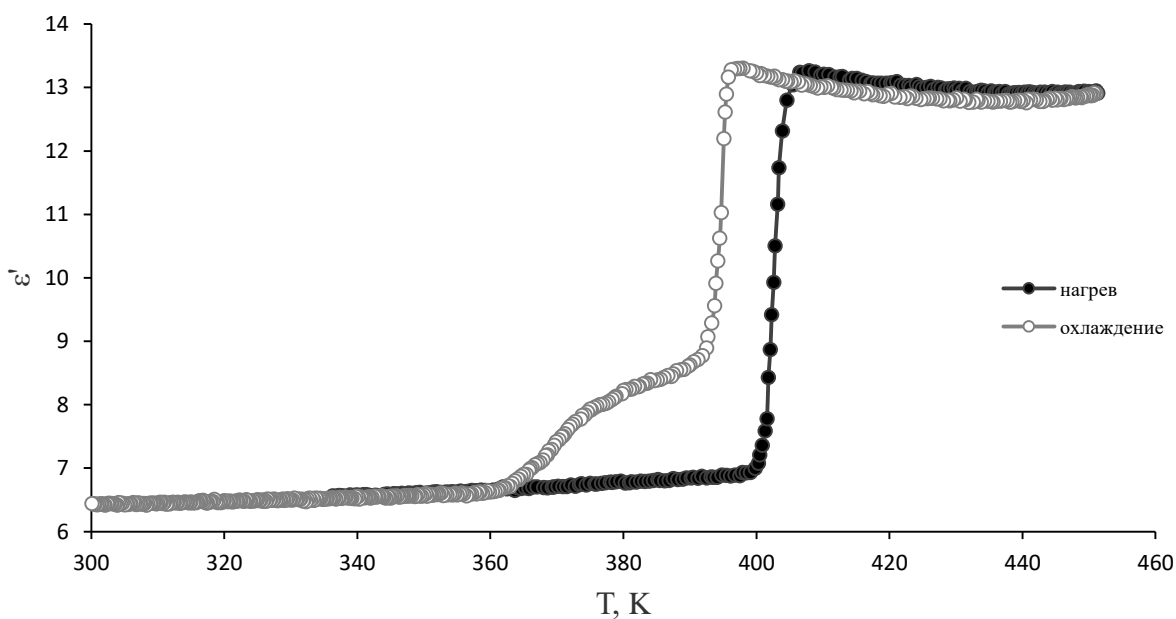


Рисунок 8 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,97}/(\text{CeO}_2)_{0,03}$ на частоте 500 кГц

По полученным зависимостям можно сделать вывод, что структурный фазовый переход происходит при температуре 400 К. На температурных зависимостях наблюдается смыкания кривых нагрева и охлаждения, помимо этого сегнетоэлектрическое состояние наступает при охлаждении на температуре 392 К и заканчивается на температуре 363 К. Максимальное значение диэлектрической проницаемости $\sim 13,3$.

На графике, представленном на рисунке 9, изображена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{CeO}_2)_{0,05}$.

При нагреве температура структурного фазового перехода схожа с прошлым образцом и составляет 400 К. Также наблюдается смыкание кривых нагрева и охлаждения. Граничные температуры сегнетоэлектрического состояния совпадают с прошлым образцом и составляют 392 К и 363 К, но в отличие от прошлого образца максимальное значение диэлектрической проницаемости ~ 20 .

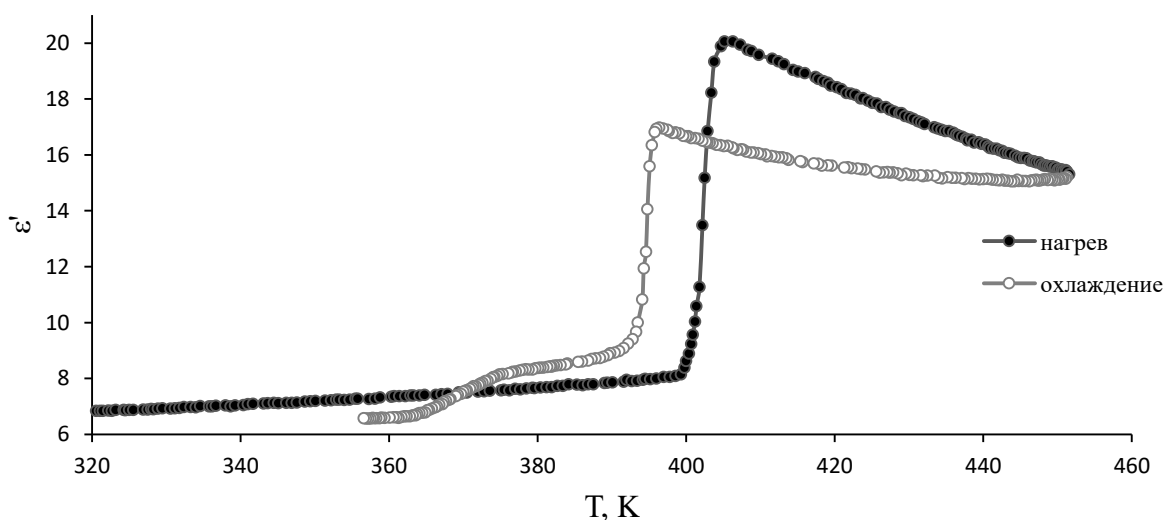


Рисунок 9 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{CeO}_2)_{0,05}$ на частоте 500 кГц

На рисунке 10 изображена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц для образца $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{CeO}_2)_{0,1}$.

Как и в прошлых образцах структурный фазовый переход начинается с 400 К, при этом также наблюдается смыкание кривых нагрева и охлаждения, и

начальная температура сегнетоэлектрического состояния совпадает с прошлыми образцом и составляет 392 К, но конечная температура в данном случае равна 346 К. Максимальное значение диэлектрической проницаемости составляет ~21,6.

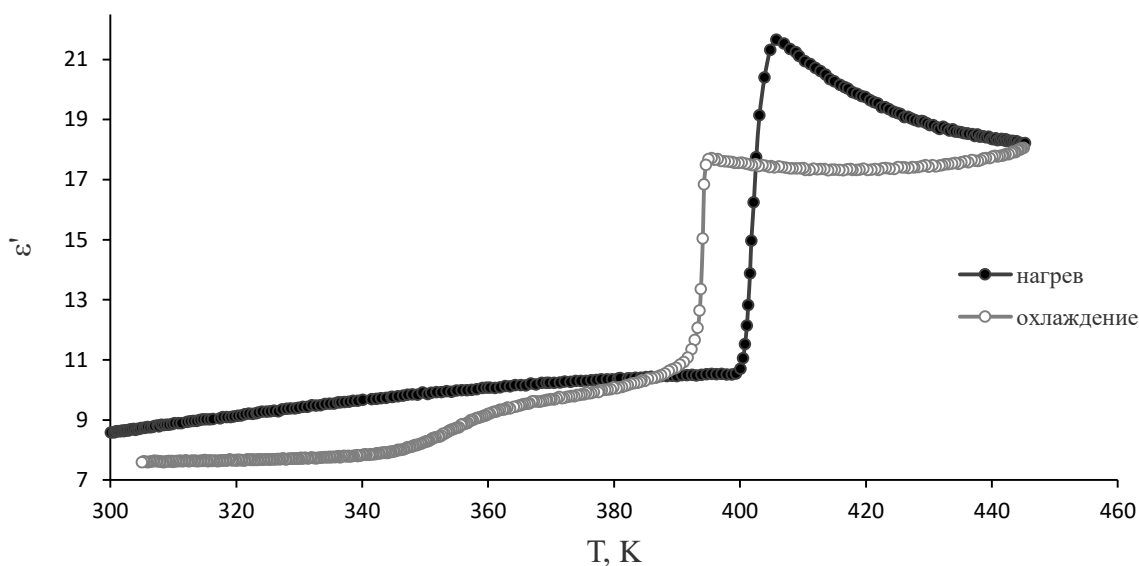


Рисунок 10 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{CeO}_2)_{0,1}$ на частоте 500 кГц

При изучении диэлектрических свойств образца $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{CeO}_2)_{0,15}$ был сделан график зависимости температуры от диэлектрической проницаемости, представленный на рисунке 11.

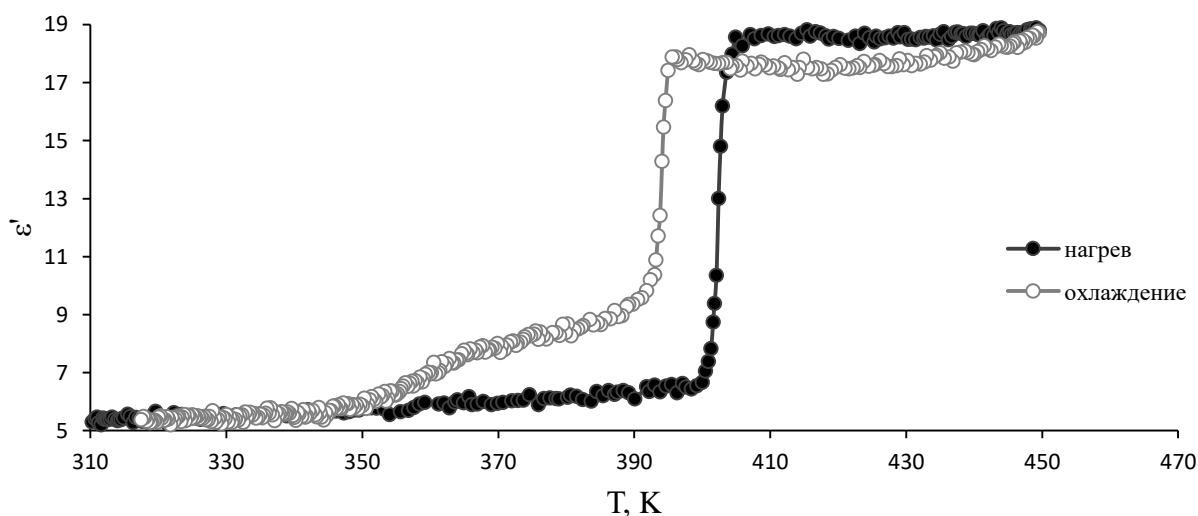


Рисунок 11 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{CeO}_2)_{0,15}$ на частоте 500 кГц

По данному графику видно, что структурный фазовый переход начинается на 400 К, что соответствует и прошлым образцам. Также, как и в прошлых случаях сегнетоэлектрическое состояние начинается при охлаждении на температуре 392 К, но заканчивается на 346 К, как и для образца с 10 % оксида церия. Максимальное значение диэлектрической проницаемости равно $\sim 18,9$.

На рисунке 12 показана зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{CeO}_2)_{0,2}$.

По данному графику видно, что структурный фазовый переход начинается при температуре в 403 К, при этом также наблюдается смыкание кривых нагрева и охлаждения, и начальная температура сегнетоэлектрического состояния совпадает с прошлыми образцом и составляет 343 К, но конечная температура в данном случае равна 331 К. Максимальное значение диэлектрической проницаемости составляет ~ 20 .

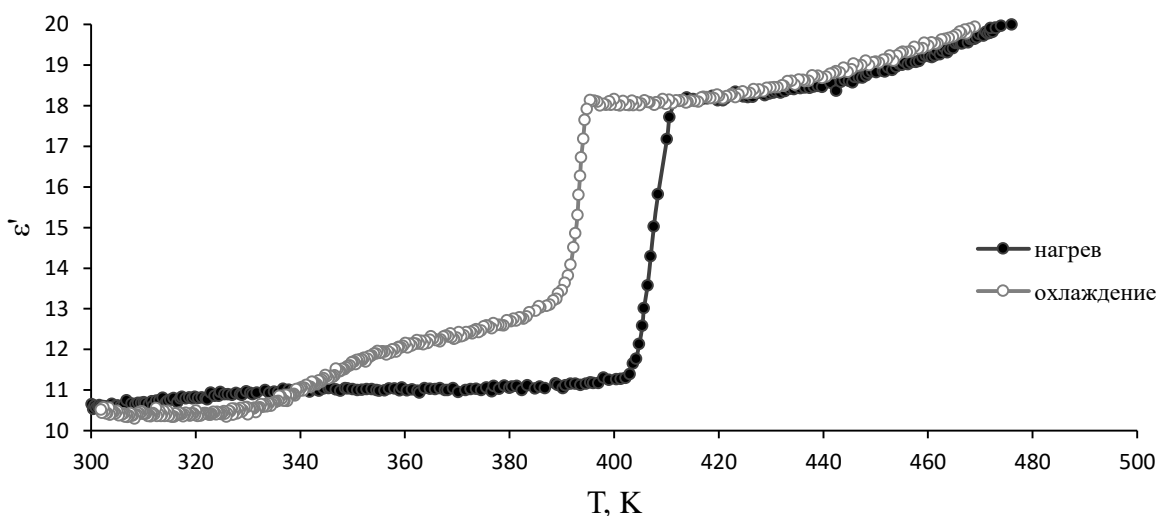


Рисунок 12 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{CeO}_2)_{0,2}$ на частоте 500 кГц

В результате проведенных исследований для образца $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{CeO}_2)_{0,3}$ была получена следующая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц, представленная на рисунке 13.

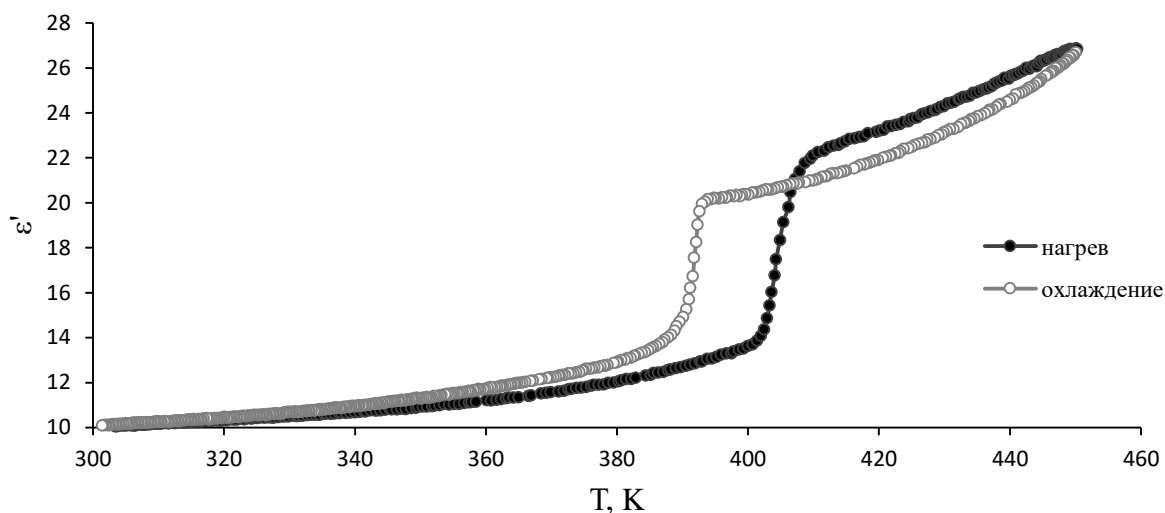


Рисунок 13 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0.7}/(\text{CeO}_2)_{0.3}$ на частоте 500 кГц

По данным зависимостям можно сделать вывод, что структурный фазовый переход происходит при температуре 403 К, как и для образца $(\text{KNO}_3)_{0.8}/(\text{CeO}_2)_{0.2}$. Также на температурных зависимостях наблюдается смыкание кривых нагрева и охлаждения. В отличие от вышеописанных образцов с меньшей объёмной долей включений оксида церия, для данного образца при охлаждении не наблюдается так называемой «ступеньки», отвечающей за наличие сегнетоэлектрического состояния. Это связано с тем, что такая объёмная доля частиц включений диэлектрика (CeO_2) в композит с сегнетоэлектриком (KNO_3) приводит к тому, что сегнетоэлектрическое состояние в нитрате калия не наступает (рисунок 14). Максимальное значение диэлектрической проницаемости $\sim 26,7$.

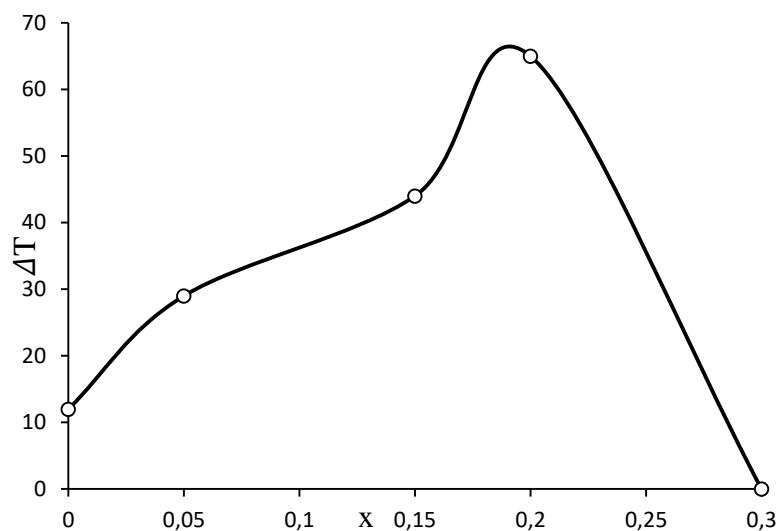


Рисунок 14 – Зависимость ширины температурного интервала существования полярной фазы KNO_3 от процентного содержания CeO_2

3.2 Диэлектрические свойства композита на основе нитрата калия с включениями нитрата бария

На следующем этапе проводились исследования композитов на основе нитрата калия с включениями нитрата бария: $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,05}$, $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,2}$, $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,3}$. Были получены и проанализированы электронные фотографии поверхности образцов с помощью РЭМ композитов (рисунки 15 и 16).

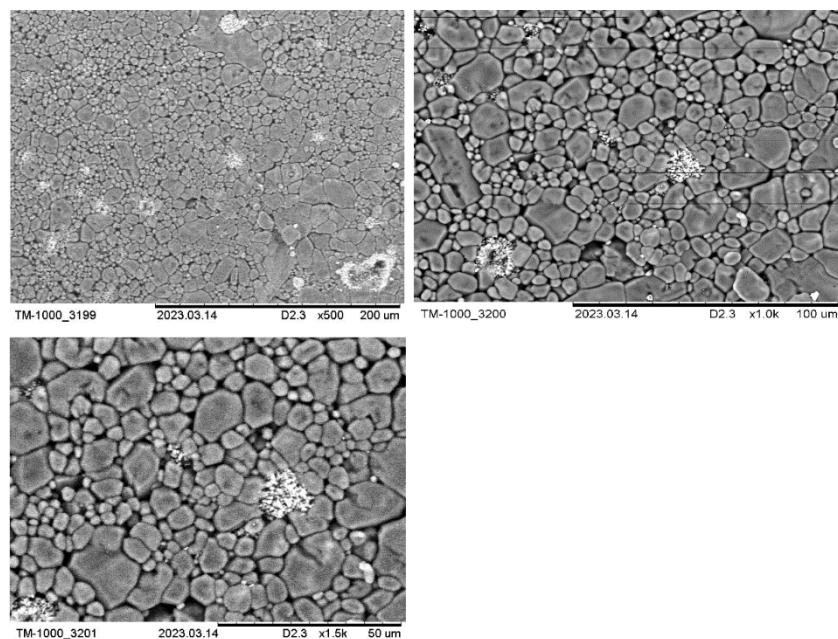


Рисунок 15 – Электронные фотографии образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,05}$

На рисунке 15 можно наблюдать некую агломерацию частиц дроблённого $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

В свою очередь, на рисунке 16, на поверхности образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,2}$ наблюдается равномерное распределение частиц по поверхности образца.

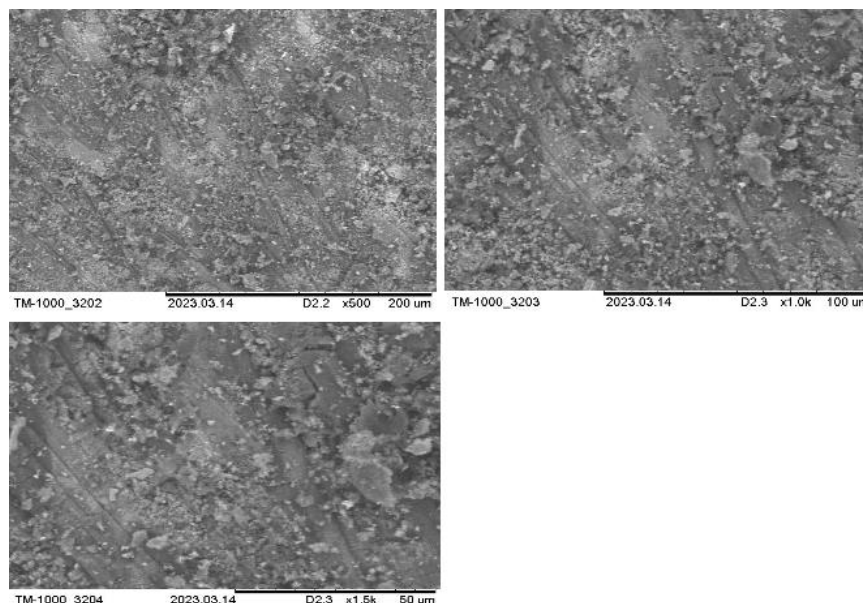


Рисунок 16 – Электронные фотографии образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,2}$

На следующем этапе были проведены исследования диэлектрических характеристик композитных образцов на одной частоте в температурном интервале, охватывающем температуры фазовых переходов нитрата калия.

Как и для композитов с включениями оксида церия, также и для композитов с включениями нитрата бария проводилось исследование и строился график зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для чистого нитрата бария, показанный на рисунке 17.

В этом случае, как и оксид церия, так и нитрат бария являются диэлектриками, из-за чего в отличие от сегнетоэлектриков они при увеличении температуры практически не показывают изменения диэлектрической проницаемости, а для чистого нитрата бария $\epsilon'(\text{max}) = 10,959$.

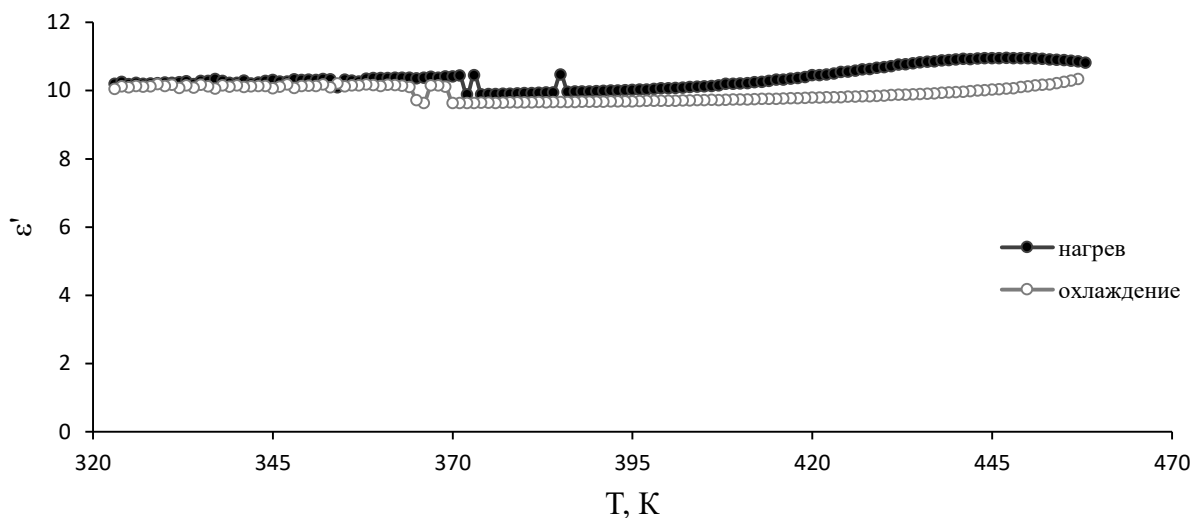


Рисунок 17 - Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на частоте 500 кГц

В результате проведенных исследований для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,05}$ была получена следующая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц представленная на рисунке 18.

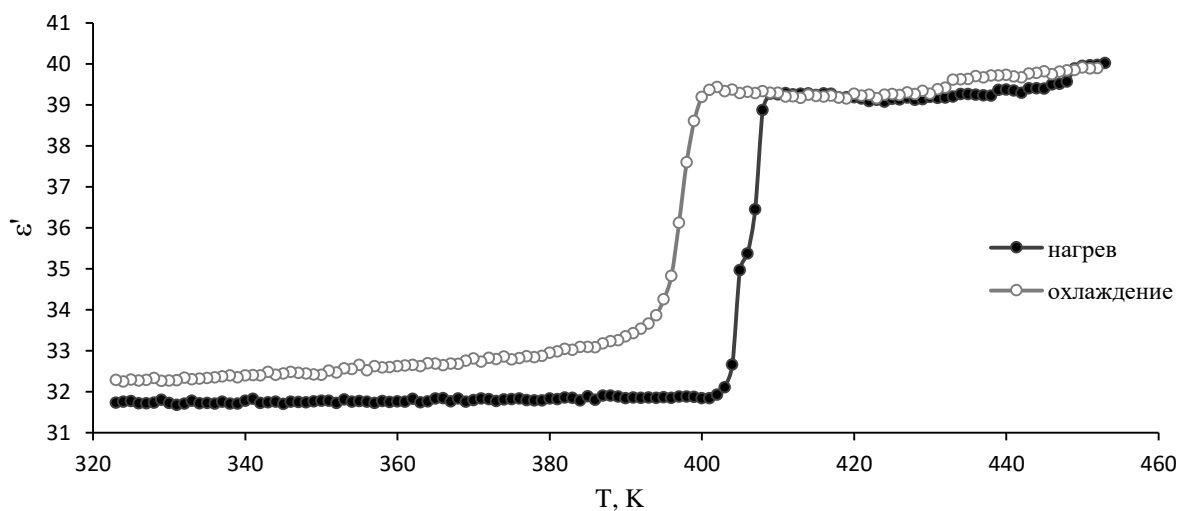


Рисунок 18 - Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,05}$ на частоте 500 кГц

По полученной зависимости можно сделать вывод, что структурный переход II рода происходит при температуре 404 К и его небольшое отличие от теоретических данных, связано с присутствием 5 % Ва. На температурной зависимости не наблюдается смыкания кривых нагрева и охлаждения, которое характерно для чистого нитрата калия при выходе из сегнетоэлектрического состояния. Это может говорить о том, что температурный интервал сегнетоэлектрической фазы расширился до более низких температур. Это подтверждается тем фактом, что в работе [17] был исследован композит $(\text{KNO}_3)_{0,98}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,02}$. В результате наблюдалось снижение температуры выхода из сегнетоэлектрического состояния до комнатной. В связи с этим можно предположить, что увеличение объемной доли частиц нитрата бария до 0,05 приводит к дальнейшему расширению интервала сегнетофазы.

Похожая ситуация наблюдается и для состава композита при $x = 0,2$. На графике, представленном на рисунке 19, изображена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц для образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,2}$.

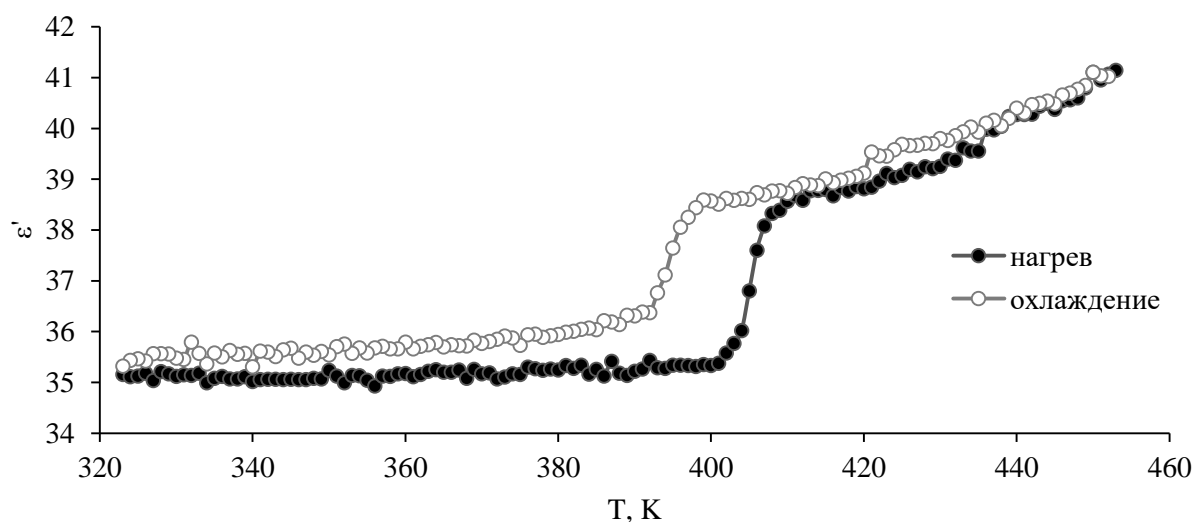


Рисунок 19 - Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,8}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,2}$ на частоте 500 кГц

При увеличении объемной доли добавки наблюдаемое поведение кривых нагрева и охлаждения аналогичное с поведение для предыдущего образца. При

нагреве также меняется температура структурного перехода, которая составляет 402 К. Также наблюдается не смыкание кривых нагрева и охлаждения. Такой эффект может быть связан с тем, что добавление частиц $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ к нитрату калия приводит к расширению сегнетоэлектрической фазы в нем до более низких температур. Для подтверждения этого факта необходимо провести дополнительные измерения охлаждения в более низком температурном интервале.

На следующем графике, показана зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образца с 30% включений нитрата бария на частоте 500 кГц (рисунок 20).

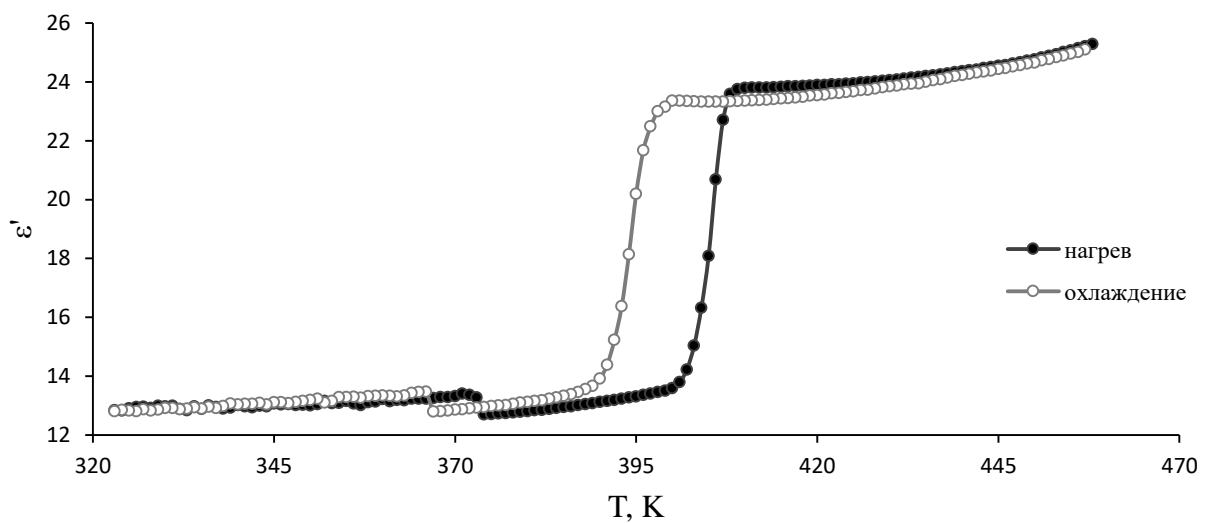


Рисунок 20 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0,3}$ на частоте 500 кГц

На данной зависимости наблюдается смыкание кривых нагрева и охлаждения, но, как и для прошлых образцов, которые также были с включениями нитрата бария, сегнетоэлектрическое состояние не наблюдается. Структурный переход начинается при температуре 402 К, а максимальное значение диэлектрической проницаемости около 25,28.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение объемной доли включений нитрата бария до 0,2 приводит к существенному увеличению температурной области сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия, а увеличение

доли частиц включений до 0,3 приводит к исчезновению сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия.

3.3 Диэлектрические свойства композита на основе нитрата калия с включениями оксида алюминия

В первую очередь перед исследованием диэлектрической проницаемости композитов, содержащих оксид алюминия, были получены снимки поверхности образцов.

На рисунке 21 показан снимок поверхности образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$.

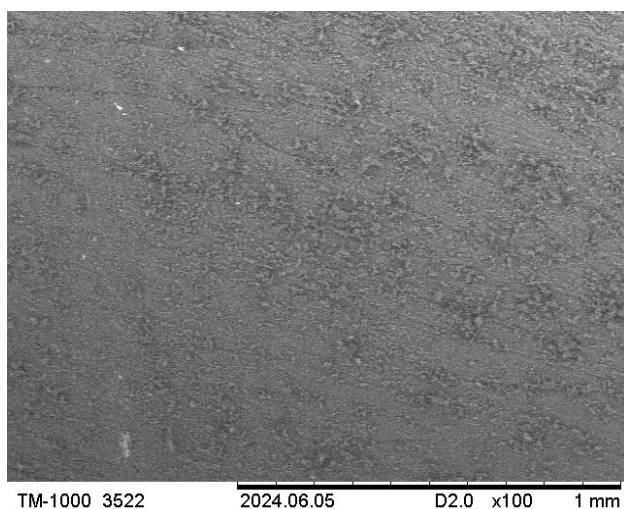


Рисунок 21 – Электронная фотография образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$

Для образца, содержащего 15% оксида алюминия электронную фотографию можно увидеть на рисунке 22.

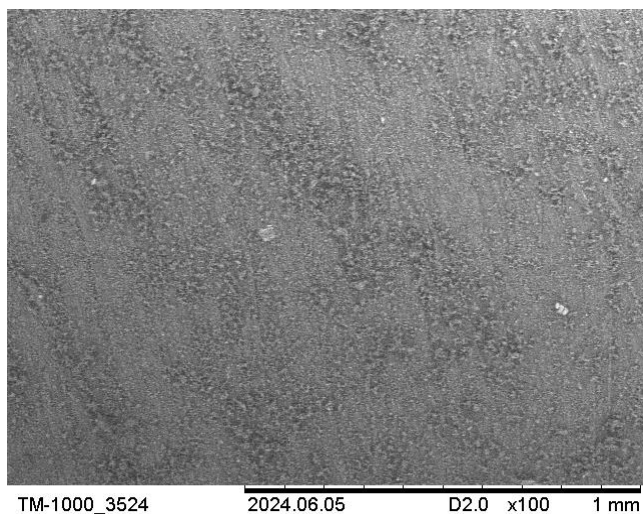


Рисунок 22 – Электронная фотография образца $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,15}$

По рисункам 21 и 22 можно сделать вывод, что в основном частицы оксида алюминия по поверхности образцов составляют агломерации. В то время, как на образце с 30 % включений в большей степени заметно равномерное распределение частиц по поверхности.

Поверхность образца $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$ показана на рисунке 23.

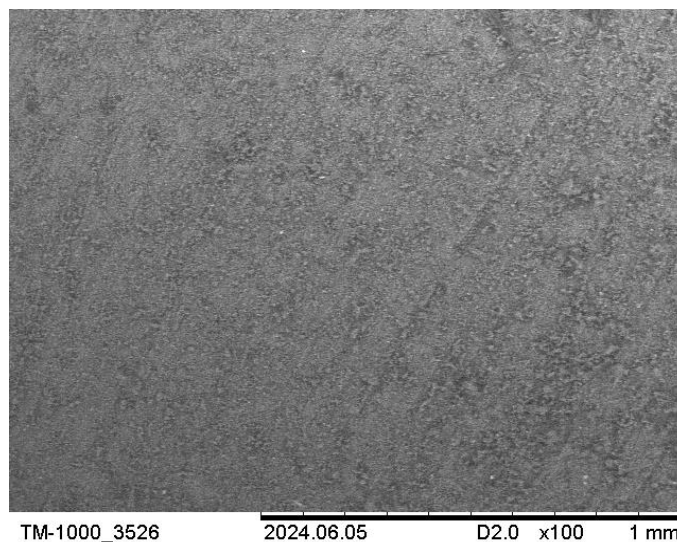


Рисунок 23 – Электронная фотография образца $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$

Результат диэлектрических измерений для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$ показан на рисунке 24.

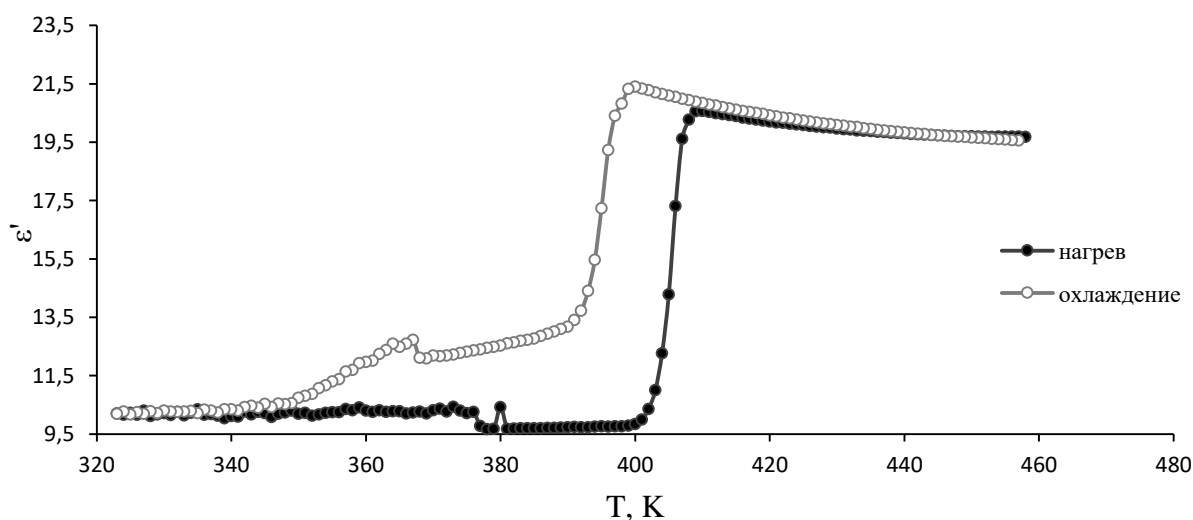


Рисунок 24 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$ на частоте 500 кГц

Опираясь на данную зависимость, можно сказать, что для образца с 5 % включения оксида алюминия наблюдается смыкание кривых нагрева и охлаждения при температуре 350 К. Структурный переход наступает на температуре 402 К, а максимальное значение диэлектрической проницаемости равно 21,39.

В результате проведенных исследований для образца $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,15}$ была получена следующая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц, представленная на рисунке 25.

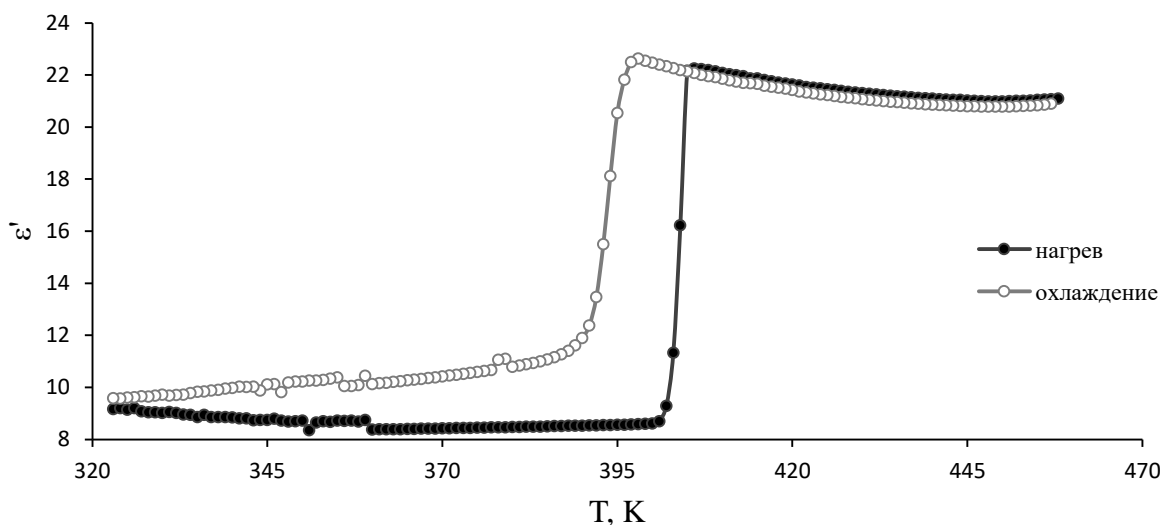


Рисунок 25 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,15}$ на частоте 500 кГц

По полученным зависимостям можно сделать вывод, что структурный фазовый переход происходит при температуре 403 К. На температурных зависимостях не наблюдается смыкания кривых нагрева и охлаждения. Можно предположить, что либо не происходит сегнетоэлектрического фазового перехода, либо выход из сегнетофазы находится гораздо ниже по температуре. Для определения этого факта необходимо провести дополнительные исследования при низких температурах. Максимальное значение диэлектрической проницаемости $\sim 22,624$.

Аналогичная ситуация наблюдается и для образца $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$. На графике, представленном на рисунке 26, изображена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 500 кГц для образца $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$.

При нагреве температура структурного фазового перехода отличается от прошлого образца и составляет 400 К. Также, как и в прошлом образце не наблюдается смыкание кривых нагрева и охлаждения. Помимо этого, сегнетоэлектрическое состояние при охлаждении также не наступает, но в отличие от прошлого образца максимальное значение диэлектрической проницаемости $\sim 18,953$.

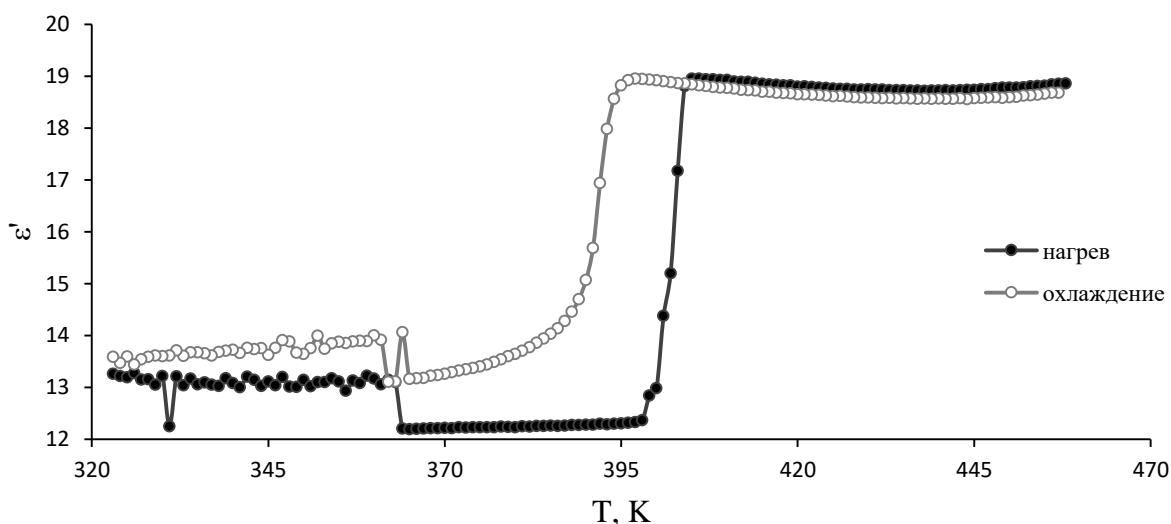


Рисунок 26 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образца $(\text{KNO}_3)_{0,7}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$ на частоте 500 кГц

Таким образом, для образца композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$ сегнетоэлектрическая фаза расширяется на 23 градуса по сравнению с чистым нитратом калия. Дальнейшее увеличение объемной доли частиц оксида алюминия ведет либо к исчезновению сегнетоэлектрического состояния, либо к дальнейшему увеличению температурного интервала сегнетофазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной бакалаврской работы были получены образцы композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ (при $x = 0,03, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ и $0,30$), $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_x$ (при $x = 0,05, 0,20$ и $0,30$) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ (при $x = 0,05, 0,15$ и $0,30$). Полученные композиты были исследованы методами РЭМ и диэлектрической спектроскопией.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. При увеличении объемного содержания частиц оксида церия для x от $0,03$ до $0,20$ наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы от 12 градусов для поликристаллического KNO_3 до 65 градусов, при дальнейшем увеличении до $0,30$ сегнетоэлектрическое состояние в нитрате калия не регистрируется;

2. Установлено, что увеличение объемной доли включений нитрата бария до $0,2$ приводит к существенному увеличению температурной области сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия, а увеличение доли частиц включений до $0,3$ приводит к исчезновению сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия.

3. Выявлено, что для образца композита образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$ сегнетоэлектрическая фаза расширяется на 23 градуса по сравнению с чистым нитратом калия. Дальнейшее увеличение объемной доли частиц оксида алюминия ведет либо к исчезновению сегнетоэлектрического состояния, либо к дальнейшему увеличению температурного интервала сегнетофазы.

4. Показано, что на температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия, находящегося в композитах с диэлектрическими включениями, оказывает влияние род включений и их объемная доля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Kontes, N.S. Dependence of the stability of the ferroelectric phase of potassium nitrate in a composite with barium titanate on the volume and size of inclusion particles [Электронный ресурс] / N.S. Kontes, E.V. Stukova, I.A. Golubeva, O.V. Zotova // Amur State University. – 2020. – V. 91 – P. 30 – 36. – Режим доступа: https://vestnik.amursu.ru/wp-content/uploads/2020/12/n91_30-36.pdf – 10.03.2024.

2 Aydinoll, M.K. A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and CaCO_3 [Электронный ресурс] / M.K. Aydinoll, J.V. Mantese, S.P. Alpay // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V. 19. – Iss. 49. – P. 496210 – 496232. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/231145675> – 20.09.2023.

3 Chen, A. Nature of ferroelectricity in KNO_3 [Электронный ресурс] / A. Chen, F. Chernow // Phys. Rev. – 1967. – V. 154. – Iss. 2. – P. 493 – 505. – Режим доступа: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.154.493> – 20.09.2023.

4 Leong, J.T. Temperature and Pressure Dependence of the Dielectric Constant and Spontaneous Polarization of Ferroelectric KNO_3 and NaNNO_2 [Электронный ресурс] / J. T. Leong, Roy M. Emrick // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1971. – V. 32. – Iss. 11. – P. 2593 – 2603 – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/243304504> – 21.09.2023.

5 Nolta, J.P. Ferroelectricity in Potassium Nitrate at Room Temperature [Электронный ресурс] / James P. Nolta, Norman W. Schubring // Physical Review Letters – 1962. – V. 9. – Iss. 7. – P. 285 – 286 – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/238975247> – 21.09.2023.

6 Stukova, E.V. Stabilization of the ferroelectric phase in $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ Composites [Электронный ресурс] / E.V. Stukova, S.V. Varyshnikov // Inorganic materials: applied research. – 2011. – V.2. – N5. – P.434 – 438. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/257865384> – 21.09.2023.

7 Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композиций на основе $\text{KNO}_3\text{-BaTiO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{-LiNbO}_3$ [Электронный ресурс] / Е.В. Стукова, В.В. Маслов, С.В. Барышников // Известия Российского государственного

педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2011. – №138. – С.58 – 65. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/dielektricheskie-svoystva-segnetoelektricheskikh-kompozitov-na-osnove-kno3-batio3-i-kno3-linbo3> – 21.09.2023.

8 Стукова, Е.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композиций на основе $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ [Электронный ресурс] / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Перспективные материалы. – 2011. – №13. – С.801 – 805. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/257865384> – 07.11.2023.

9 Devia, S.S. Electrical and Dielectrical Properties of $_{0.19}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - _{0.81}\text{KNO}_3:\text{CeO}_2$ Solid Electrolyte System [Электронный ресурс] / S. Shashi Devia, S.Narender Reddy, A.Sadananda Chary // Procedia Materials Science – 2015. – V. 10. – P. 651 – 659. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/243304504> – 21.09.2023.

10 Загайнов, И. В. Синтез и каталитические свойства мезопористых наноматериалов на основе CeO_2 [Электронный ресурс] / Загайнов, И. В., Белоусов В. В., Локтев А. С., Траскин В.Ю. – ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 2013. – 139 с. – Режим доступа: <https://www.dissert-cat.com/content/sintez-i-kataliticheskie-svoistva-mezoporistykh> – 21.09.2023.

11 Masalov, A. Formation of luminescent centers in CeO_2 nanocrystals [Электронный ресурс] / Masalov, A. et al. // Journal of Luminescence. – 2014. – 145. – P. 61-64. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/254861346> – 21.09.2023.

12 Mosunov, A.V. Dielectric Properties and Electrical Conductivity of $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ Ceramics [Электронный ресурс] / A.V. Mosunov, L.I. Podzorova // Neorganicheskie Materialy. – 2008. – V. 44. – №7. – P. 890 – 895. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/238422781_Dielectric_properties_and_electrical_conductivity_of_ZrO_2_CeO_2_ceramics – 27.02.2024.

13 Сальников, В.В. Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе CeO_2 методами рамановской и импедансной спектроскопии

[Электронный ресурс] / В.В. Сальников, Е.Ю. Пикалова – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2015. – С. 1895 – 1903 – Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42250> – 27.02.2024.

14 Zamiri R. Dielectrical Properties of CeO₂ Nanoparticles at Different Temperatures [Электронный ресурс] / Reza Zamiri, Ajay Kaushal, Azmi Zakaria // Department of Physics, Faculty of Science, Universiti Putra Malaysia. – 2015.– P. 11 – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/275722814_Dielectrical_Properties_of_CeO2_Nanoparticles_at_Different_Temperatures – 27.02.2024.

15 Santha, N. I. Effect of Doping on the Dielectric Properties of Cerium Oxide in the Microwave and Far-Infrared Frequency Range [Электронный ресурс] / N. I. Santha, T.S. Mailadil, Pezholil Mohanan // Department of Electronics, CUSAT, Cochin. – 2004. – V. 87. – №7. – P. 1233 – 1237. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/229900605_Effect_of_Doping_on_the_Dielectric_Properties_of_Cerium_Oxide_in_the_Microwave_and_Far-Infrared_Frequency_Range – 27.02.2024.

16 Поплавко, Ю. М. Физика активных диэлектриков [Электронный ресурс] / Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П., Раевский И. П. - Южный федеральный университет, 2009. – 480 с. – Режим доступа: <https://obuchalka.org/2014041176791/fizika-aktivnih-dielektrikov-poplavko-u-m-pereverzeva-l-p-raevskii-i-p-2009.html> – 05.10.2023.

17 Барышников С.В., Милинский А.Ю., Стукова Е.В., Зеева А.А. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композите [KNO₃]_{1-x}/[Ba(NO₃)₂]_x Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66, № 12. – С. 22-29. – Режим доступа: <https://phymath.spbstu.ru/userfiles/files/articles/2022/3/01-Milinsky.pdf> - 30.05.2024.