

DOI: 10.18721/JPM.10302

УДК 538.9

СТАБИЛИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИТРАТА КАЛИЯ В ЕГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ С ТИТАНАТОМ БАРИЯ

О.А. Алексеева¹, А.А. Набережнов^{1, 2}, Е.В. Стукова³, В.Г. Симкин⁴

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Российская Федерация;

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Российская Федерация;

³Амурский государственный университет,

г. Благовещенск, Российская Федерация;

⁴Объединенный институт ядерных исследований,

г. Дубна, Российская Федерация

Методом нейтронной дифракции проведено исследование температурной эволюции структуры нитрата калия KNO_3 в сегнетоэлектрических композитах $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ при концентрации BaTiO_3 $x = 0,25, 0,50$ и $0,53$ в режиме охлаждения. Выявлено расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах при $x = 0,25, 0,50$ и ее подавление в композите, в котором $x = 0,53$. Температура фазового перехода из высокотемпературной параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую не зависит от концентрации BaTiO_3 и практически совпадает с температурой для чистого KNO_3 . В композитах состава $x = 0,25, 0,50$ температура фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы в низкотемпературную параэлектрическую фазу заметно снижается по сравнению с чистым KNO_3 .

Ключевые слова: сегнетоэлектрик; композит; сегнетоэлектрический фазовый переход; дифракция нейтронов

Ссылка при цитировании: Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Симкин В.Г. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в его сегнетоэлектрических композитах с титанатом бария // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2017. Т. 10. № 3. С. 18–25. DOI: 10.18721/JPM.10302

STABILIZATION OF THE NOP FERROELECTRIC PHASE IN THE POTASIAM NITRATE – BARIUM TITANATE FERROELECTRIC COMPOSITES

O.A. Alekseeva¹, A.A. Naberezhnov^{1, 2}, E.V. Stukova³, V.G. Simkin⁴

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation;

²The Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation;

³Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation;

⁴Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation

The study of temperature evolution of KNO_3 (NOP) structure in ferroelectric $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ composites with BaTiO_3 concentrations $x = 0.25, 0.50$ and 0.53 has been carried out on cooling with the use of neutron diffraction technique. It was shown that, on cooling, the phase transition temperature (T_c) from the high-temperature paraelectric phase into the ferroelectric one did not depend on barium titanate concentration and coincided practically with T_c for the pure NOP. Moreover,

it was found that the admixture of BaTiO_3 enlarged essentially the temperature range of NOP ferroelectric phase stability in the composites with BaTiO_3 concentrations $x = 0.25$ and 0.50 . The suppression of the ferroelectric phase was observed for the composite with $x = 0.53$.

Key words: ferroelectric; composite; ferroelectric phase transition; neutron diffraction

Citation: O.A. Alekseeva, A.A. Naberezhnov, E.V. Stukova, V.G. Simkin, Stabilization of the NOP ferroelectric phase in the potassium nitrate – barium titanate ferroelectric composites, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 10 (3) (2017) 18–25. DOI: 10.18721/JPM.10302

Введение

Нитрат калия KNO_3 известен как материал, перспективный для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (FRAM – Ferromagnetic Random Access non-volatile Memory) [1]. В сегнетоэлектрическом состоянии соединение обладает такими ценными свойствами, как квадратные петли гистерезиса, низкое значение потенциала переключения (5 В) и малое время переключения (20 нс) [2]. Но эта фаза в чистом объемном нитрате калия существует только при охлаждении в температурном интервале 398 – 378 К. Таким образом, поиск условий, при которых она остается стабильной вплоть до комнатной температуры и ниже, является актуальной задачей.

В работе [3] показано, что в тонких пленках нитрата калия сегнетоэлектрическое состояние может быть стабильным при охлаждении в широком диапазоне температур от 403 до 273 К и даже при более низкой температуре. В объемных образцах стабильность и температурный диапазон существования сегнетоэлектрической фазы может зависеть от способа приготовления [4], размера частиц [5], температурной предыстории [6], присутствия примесей [7]. В работе [8] продемонстрирована возможность заметного расширения температурного интервала существования сегнетофазы (примерно на 20 К) при допировании нитрата калия ионами натрия. Значительное влияние на температуру фазовых переходов в нитрате калия оказывают условия ограниченной геометрии; это было обнаружено, например, для KNO_3 , внедренного в матрицы МСМ-41 [9, 10] и в нанопористые стекла [11, 12]. Для пористых стекол удалось добиться стабилизации сегнетофазы

вплоть до температуры 5 К, и было показано, что существенную роль в стабилизации сегнетоэлектрической фазы при низких температурах играет не только размерный эффект (или ограниченная геометрия), но и предыстория приготовления образцов [12].

В данной работе исследуются композиции на основе смесей нитрата калия KNO_3 и титаната бария BaTiO_3 . Ранее были проведены исследования диэлектрических свойств этих композитов $(1 - x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ в широком диапазоне концентраций BaTiO_3 , при $x = 0,05 - 0,50$ [13, 14]. На кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при охлаждении наблюдалось два максимума. Положение одного из них, наблюдаемого примерно при 400 К для всех композитов, соответствует переходу из высокотемпературной параэлектрической β -фазы в сегнетоэлектрическую γ -фазу. Что касается второго максимума на зависимости $\epsilon(T)$ при более низких температурах, то его положение заметно менялось при изменении концентрации титаната бария. В статьях [13, 14] он был соотнесен с фазовым переходом (ФП) $\gamma \rightarrow \alpha$, т. е. с переходом из сегнетофазы в низкотемпературную параэлектрическую α -фазу. По результатам исследований была построена зависимость температурного интервала существования γ -фазы ΔT от содержания титаната бария. Оказалось, что при увеличении доли x BaTiO_3 от 0 до 0,4 происходит монотонный рост величины ΔT от 20 до 65 К, а далее интервал ΔT плавно уменьшается, и при $x = 0,5$ становится равным нулю. При этом отсутствовал температурный максимум на кривой зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ при более низкой температуре, откуда было вы-

двинуто предположение, что сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 подавляется в композите указанного состава [13, 14].

Основная цель данной работы – однозначное подтверждение сформулированной выше гипотезы, для чего необходимы исследования температурной эволюции структуры таких композитов и уточнение фазового состояния нитрата калия в указанных соединениях.

Образцы и методика эксперимента

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру (пространственная группа (SG) $Pm\bar{c}n$) [15]. Эту фазу называют фазой II, или α -фазой. При нагреве до температуры примерно 401 К происходит реконструктивный (который не подчиняется соотношению группа/подгруппа) ФП первого рода в параэлектрическую разупорядоченную кальцитиподобную фазу с симметрией $R\bar{3}m$ (фаза I, или β -фаза). При охлаждении, в зависимости от температурной предыстории, при температуре 397 К может реализоваться переход из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III, или γ -фазу, с симметрией $R3m$, и только при дальнейшем охлаждении, при $T \approx 378$ К, происходит возврат в низкотемпературную фазу II (α -фазу) [16, 17]. Необходимое условие появления γ -фазы при атмосферном давлении – это нагрев нитрата калия до температуры не ниже 453 К [18]. Переход из γ - в α -фазу также является реконструктивным.

Титанат бария BaTiO_3 относится к сегнетоэлектрикам типа смещения. При температурах выше 393 К он имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита (пространственная группа (SG) $Pm\bar{3}m$). Ниже 393 К (температура Кюри) происходит ФП, и до температуры 278 К титанат бария является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию (SG $P4mm$). При температурах ниже 278 К происходит второй ФП в сегнетоэлектрическую фазу с ромбической симметрией, а при температуре около 183 К титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этой температуры

является сегнетоэлектриком с ромбоэдрической структурой.

Образцы представляли собой тщательно перемешанную смесь порошков KNO_3 и BaTiO_3 , взятых в необходимых объемных процентах. Размер частиц титаната бария составлял 5 – 30 мкм, нитрата калия – 200 мкм. Всего было исследовано три состава, в которых содержание титаната бария $x = 0,25, 0,50$ и $0,53$.

Исследования структуры композитов проводились на нейтронном времяпролетном Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) в лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна Московской области). Измерения выполнены в режимах охлаждения, в температурном диапазоне, включающем области фазовых переходов в нитрате калия. Образцы предварительно нагревались до температуры $T = 453$ К с тем, чтобы создать условия для возникновения сегнетоэлектрической фазы при последующем охлаждении. Стабильность поддержания температуры во время измерений была не хуже 2°C .

Результаты и обсуждение

Температурная эволюция дифракционных спектров по времени пролета (*англ.* TOF – time-of-flight) при охлаждении для разных составов представлена на рис. 1. Пунктирами проведены линии, по которым проводилась идентификация α -, β - и γ -фаз нитрата калия.

Анализ дифракционных спектров показал, что изменений фазовых состояний частиц BaTiO_3 в диапазоне температур от комнатной (RT) до 390 К не происходит.

На основе анализа полученных дифракционных данных можно утверждать, что температуры ФП при охлаждении из β - в γ -фазу для всех образцов лежат в интервале 395 – 405 К, что хорошо соответствует известному значению $T_{\text{PT}} = 397$ К для чистого нитрата калия.

В композите с составом $x = 0,25$ нитрат калия находился в сегнетоэлектрическом состоянии вплоть до температуры 350 К, ниже которой измерений мы не проводили.

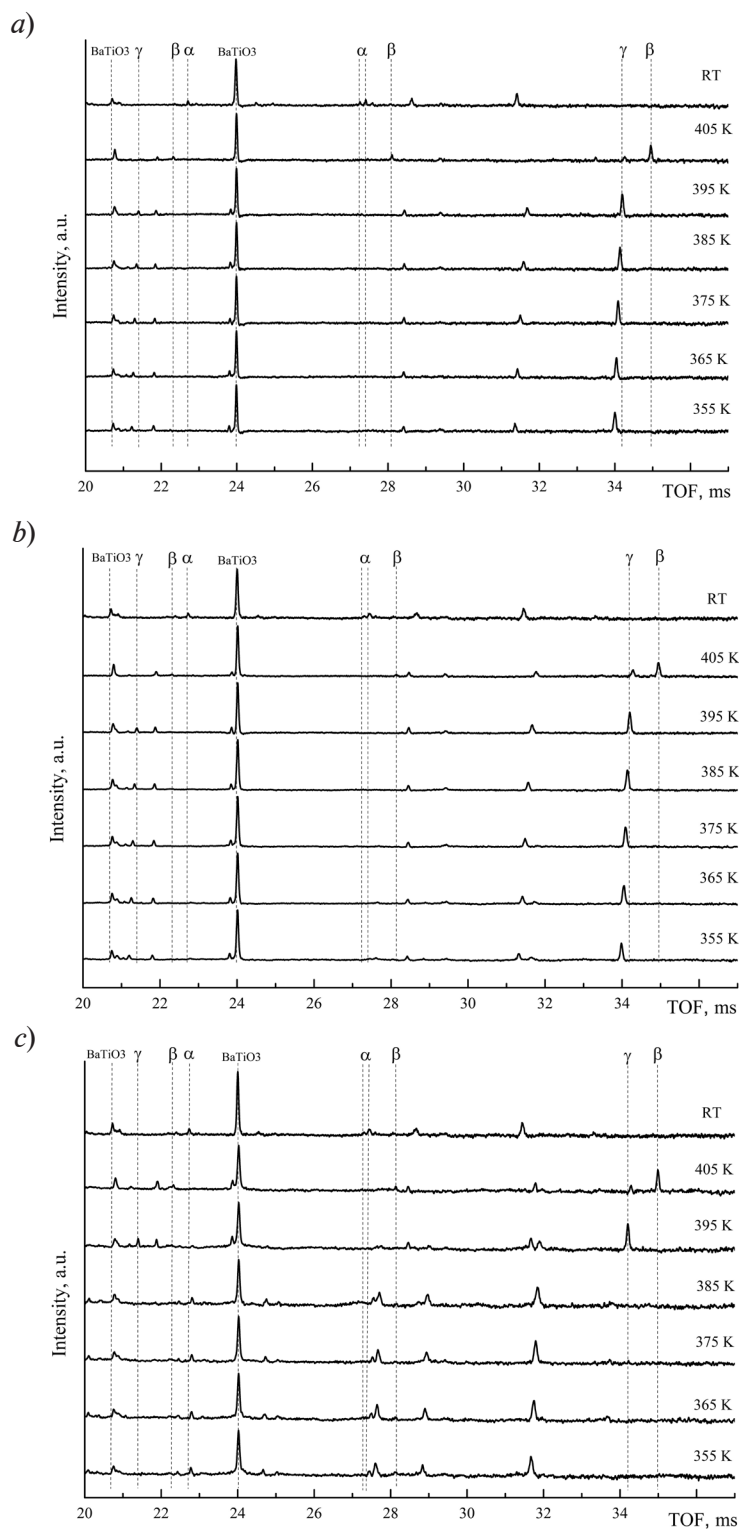


Рис. 1. Температурная эволюция дифракционных спектров композитов $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ при охлаждении от 405 до 355 К для составов с $x = 0,25$ (a), 0,50 (b), 0,53 (c); приведены исходные спектры при комнатной температуре (RT).

Вертикальными пунктирами отмечены моменты времени пролета (TOF), по которым проводилась идентификация α -, β - и γ -фаз нитрата калия

Таким образом, несмотря на то, что точное значение температуры ФП из γ -фазы в параэлектрическую низкотемпературную α -фазу мы не можем определить на основе наших измерений, тем не менее легко видеть, что температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы в образце состава $x = 0,25$ значительно шире, по сравнению с таковым для чистого нитрата калия.

Для состава, у которого $x = 0,50$, наблюдается аналогичная картина, однако обнаружено, что ниже температуры 375 К в композите появляется некоторое незначительное, по сравнению с γ -фазой, содержание α -фазы. Как и в случае состава с $x = 0,25$, при температуре $T = 350$ К нитрат калия в образце находится главным образом в сегнетоэлектрическом состоянии.

Для композита состава с $x = 0,53$ наблюдается принципиально отличная картина: γ -фаза обнаружена лишь при температуре 395 К; при температурах 385 К и ниже присутствует только α -фаза.

Таким образом, предположение о подавлении сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах $(1 - x)KNO_3 + xBaTiO_3$ при больших концентрациях $BaTiO_3$ ($x > 0,50$), сделанное на основе диэлектрических измерений, в целом подтверждается структурными исследованиями.

Тем не менее следует отметить, что данные измерений, полученные нами методом нейтронной дифракции, в отличие от данных диэлектрической спектроскопии, и для концентрации титаната бария $x = 0,53$ указывают на существование γ -фазы в нитра-

те калия, но только в области температур, лежащих выше температуры фазового перехода титаната бария в сегнетоэлектрическое состояние.

Таким образом, можно утверждать, что критическая концентрация титаната бария, при которой подавляется возникновение сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия при охлаждении, находится в диапазоне $x = 0,50 - 0,53$, а фазовое состояние $BaTiO_3$ действительно играет принципиальную роль в этом процессе.

Все вышеизложенное сведено в таблицу, где приводится температурная эволюция фазовых состояний нитрата калия в композитах различных составов.

Эффекты, обнаруженные в области концентраций $0 < x < 0,40$, можно объяснить в рамках подхода, предложенного в работах [13, 14], т. е. взаимодействием частиц KNO_3 с системой поляризованных частиц $BaTiO_3$. Последние, как отмечалось выше, находятся в сегнетоэлектрической фазе в интересующей нас области температур вблизи 378 К, где в чистом KNO_3 происходит ФП в низкотемпературную параэлектрическую фазу. Можно полагать, что эффективное поле дипольных моментов частиц $BaTiO_3$ создает энергетический барьер, препятствующий переориентации диполей KNO_3 , и повышает устойчивость сегнетофазы в этой области концентраций. Вопрос о природе процесса, который подавляет возникновение сегнетоэлектрического перехода в нитрате калия при концентрациях $x > 0,5$, пока остается открытым и требует дальнейшего исследования.

Таблица

Фазовые состояния KNO_3 в композитах $(1 - x)KNO_3 + xBaTiO_3$ при различных температурах

| T, К | Структурная фаза KNO_3 | | | | T, К |
|------|--------------------------|-------------------|------------|------------|------|
| | $x = 0$ | $x = 0,25$ | $x = 0,50$ | $x = 0,53$ | |
| 405 | β | β | β | β | 405 |
| 395 | γ | γ | γ | γ | 395 |
| 385 | | | | α | 385 |
| 375 | 375 | | | | |
| 365 | 365 | | | | |
| 350 | α | $\gamma + \alpha$ | α | α | 350 |

Заключение

Проведенные структурные исследования показали, что в композитах $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{BaTiO}_3$ составов $x = 0,25$ и $0,50$ температурный интервал существования сегнетоэлектрической γ -фазы существенно шире, по сравнению с чистым KNO_3 . Увеличение концентрации до $x = 0,50$ приводит сначала к появлению вклада низкотемпературной параэлектрической α -фазы, а затем и к полному подавлению γ -фазы при значениях x в диапазоне $0,50 - 0,53$. Для состава с $x = 0,53$ сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 при

охлаждении наблюдается только при температурах выше 393 К, т. е. в области, где титанат бария находится в параэлектрической фазе. Микроскопический механизм, приводящий к этому эффекту, в настоящее время неясен и требует проведения дополнительных исследований.

А.А. Набережнов благодарит РФФИ (грант № 17-02-00774) за частичную финансовую поддержку при проведении исследований. О.А. Алексеева получила часть экспериментальных результатов в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ в СПбПУ (проект 3.1150.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott J.F., Araujo C.A. Ferroelectric memories // Science. 1989. Vol. 246. No. 4936. Pp. 1400–1405.
2. Araujo C.A., Scott J.F., Godfrey R.B., McMillan L. Analysis of switching transients in KNO_3 ferroelectric memories // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. No. 21. Pp. 1439–1440.
3. Scott J.F., Zhang M.-S. Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. No. 8. P. 4044.
4. Kennedy S.W. Metastable KNO_3 III from solution // J. Cryst. Growth. 1972. Vol. 16. No. 3. Pp. 274–276.
5. Westphal M.J. Particle size and cooperative behavior effects on KNO_3 phase transitions // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. No. 10. P. 6107.
6. Deshpande V., Karkhanavala M.D., Rao U.R.K. Phase transitions in potassium nitrate // J. Thermal Anal. 1974. Vol. 6. No. 6. Pp. 613–621.
7. Westphal M.J., Wood J.W., Redin R.D., Ashworth T. Calorimetric and photoacoustic investigation of KNO_3 phase transitions // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. No. 11. P. 7302.
8. Shimada S., Aoki T. Stabilization of the ferroelectric γ -phase of KNO_3 by doping with Na^+ , determined by the acoustic emission method // Chemistry Letters. 1996. Vol. 25. No. 5. Pp. 393–394.
9. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu., et al. Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves // Physica B. 2010. Vol. 405. No. 16. Pp. 3299–3302.
10. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu., et al. Dielectric and calorimetric investigations of KNO_3 in pores of nanoporous silica matrices MCM-41 // Physics of the Solid State. 2012. Vol. 54. No. 3. Pp. 594–599.
11. Серегин М.С., Набережнов А.А., Шаганов А.П., Сысоева А.А. Температурная стабильность сегнетоэлектрической фазы в наночастицах нитрата калия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2014. № 2 (194). С. 9–14.
12. Naberezhnov A., Koroleva E., Rysiakiewicz-Pasek E., et al. Phase transitions in nanostructured potassium nitrate // Phase Transitions. 2014. Vol. 87. Pp. 1158–1156.
13. Стукова Е.В., Маслова В.В., Барышников С.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе KNO_3 - BaTiO_3 и KNO_3 - LiNbO_3 // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2011. № 138. С. 58–65.
14. Стукова Е.В., Лукьянченко А.Д. Изменение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы в композитах на основе нитрата калия // Вестник Амурского государственного университета. Сер. Естественные и экономические науки. 2014. № 65. С. 37–44.
15. Bridgman P.W. Polymorphic changes under pressure of the univalent nitrates // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1916. Vol. 51. No. 12. Pp. 581–625.
16. Aydinoll M.K., Mantese J.V., Alpay S.P. A comparative *ab initio* study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and CaCO_3 // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. No. 49. P. 496210.
17. Chen A., Chernow F. Nature of ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. No. 2. P. 493.
18. Xu K., Chen Y. Temperature-dependent Raman spectra of mixed crystals of evidence for limited NaNO_3 - KNO_3 : Solid Solutions // J. Raman Spectrosc. 1999. Vol. 30. No. 3. Pp. 173–179.

Статья поступила в редакцию 02.04.2017, принята к публикации 17.05.2017.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АЛЕКСЕЕВА Ольга Александровна – аспирантка кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
blackhole2010@yandex.ru

НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, старший научный сотрудник кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

СТУКОВА Елена Владимировна – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Амурского государственного университета, г. Благовещенск, Российская Федерация.

675027, Российская Федерация, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21
lenast@bk.ru

СИМКИН Валерий Гиршевич – ведущий инженер лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна Московской области, Российская Федерация.

141980, Российская Федерация, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6
simkin@nf.jinr.ru

REFERENCES

- [1] J.F. Scott, C.A. Araujo, Ferroelectric memories, *Science*. 246 (4936) (1989) 1400–1405.
- [2] C.A. Araujo, J.F. Scott, R.B. Godfrey, L. McMillan, Analysis of switching transients in KNO_3 ferroelectric memories, *Appl. Phys. Lett.* 48 (21) (1986) 1439–1440.
- [3] J.F. Scott, M.-S. Zhang, Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films, *Phys. Rev. B*. 35 (8) (1987) 4044.
- [4] S.W. Kennedy, Metastable KNO_3 III from solution, *J. Cryst. Growth*. 16 (3) (1972) 274–276.
- [5] M.J. Westphal, Particle size and cooperative behavior effects on KNO_3 phase transitions, *J. Appl. Phys.* 74 (10) (1993) 6107.
- [6] V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao, Phase transitions in potassium nitrate, *J. Thermal Anal.* 6 (6) (1974) 613–621.
- [7] M.J. Westphal, J.W. Wood, R.D. Redin, T. Ashworth, Calorimetric and photoacoustic investigation of KNO_3 phase transitions, *J. Appl. Phys.* 73 (11) (1993) 7302.
- [8] S. Shimada, T. Aoki, Stabilization of the ferroelectric γ -phase of KNO_3 by doping with Na^+ , determined by the acoustic emission method, *Chemistry Letters*. 25 (5) (1996) 393–394.
- [9] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, et al., Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves, *Physica B*. 405 (16) (2010) 3299–3302.
- [10] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, et al., Dielectric and calorimetric investigations of KNO_3 in pores of nanoporous silica matrices MCM-41, *Physics of the Solid State*. 54 (3) (2012) 594–599.
- [11] M.S. Seregin, A.A. Naberezhnov, A.P. Shaganov, A.A. Sysoyeva, Temperature stability of ferroelectric phase in potassium nitrate particles, *St. Petersburg Polytechnical Journal. Physics and Mathematics*. No. 2 (194) (2014) 9–14.
- [12] A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al., Phase transitions in nanostructured potassium nitrate, *Phase Transitions*. 87 (2014) 1158–1156.
- [13] E.V. Stukova, V.V. Maslova, S.V. Baryshnikov, Dielectric properties of ferroelectric composites based on KNO_3 - BaTiO_3 and KNO_3 - LiNbO_3 , *Izvestia: Herzen University Journal of Humanities and Sciences*. 2011. No. 138 (2011) 58–65.
- [14] E.V. Stukova, A.D. Lukyanchenko, Izmeneniye temperaturnogo intervala sushchestvovaniya segnetoelektricheskoy fazy v kompozitakh na osnove nitrata kaliya [The change of a temperature range of ferroelectric-phase existence in composites based on KNO_3], *Vestnik Amurskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Ser. Yestestvennyye i Ekonomicheskiye nauki*. (65) (2014) 37–44.
- [15] P.W. Bridgman, Polymorphic changes



under pressure of the univalent nitrates, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 51 (12) (1916) 581–625.

[16] **M.K. Aydinoll, J.V. Mantese, S.P. Alpay**, A comparative *ab initio* study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and CaCO_3 , J. Phys.: Condens. Matter. 19 (49) (2007) 496210.

[17] **A. Chen, F. Chernow**, Nature of ferroelectricity in KNO_3 , Phys. Rev. 154 (2) (1967) 493.

[18] **K. Xu, Y. Chen**, Temperature-dependent Raman spectra of mixed crystals of evidence for limited NaNO_3 - KNO_3 : Solid Solutions, J. Raman Spectrosc. 30 (3) (1999) 173–179.

Received 02.04.2017, accepted 17.05.2017

THE AUTHORS

ALEKSEEVA Olga A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

blackhole2010@yandex.ru

NABEREZHNOV Aleksandr A.

The Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation

alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

STUKOVA Elena V.

Amur State University

21 Ignatievskoe Hwy, Blagoveshchensk, 675027, Russian Federation

lenast@bk.ru

SIMKIN Valeriy G.

Joint Institute for Nuclear Research

6 Joliot-Curie St., Dubna, 141980, Russian Federation

simkin@nf.jinr.ru