

DOI: 10.18721/JPM.10302

УДК 538.9

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

**О.А. Алексеева<sup>1</sup>, А.А. Набережнов<sup>1, 2</sup>, Е.В. Стукова<sup>3</sup>, В.Г. Симкин<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Российская Федерация;

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Российская Федерация;

<sup>3</sup>Амурский государственный университет,

г. Благовещенск, Российская Федерация;

<sup>4</sup>Объединенный институт ядерных исследований,

г. Дубна, Российская Федерация

Методом нейтронной дифракции проведено исследование температурной эволюции структуры нитрата калия  $\text{KNO}_3$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$  при концентрации  $\text{BaTiO}_3$   $x = 0,25, 0,50$  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  $\text{BaTiO}_3$  и практически совпадает с температурой для чистого  $\text{KNO}_3$ . В композитах состава  $x = 0,25, 0,50$  температура фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы в низкотемпературную параэлектрическую фазу заметно снижается по сравнению с чистым  $\text{KNO}_3$ .

**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. Alekseeva<sup>1</sup>, A.A. Naberezhnov<sup>1, 2</sup>, E.V. Stukova<sup>3</sup>, V.G. Simkin<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation;

<sup>2</sup>The Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation;

<sup>3</sup>Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation;

<sup>4</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation

The study of temperature evolution of  $\text{KNO}_3$  (NOP) structure in ferroelectric  $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$  composites with  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{BaTiO}_3$  enlarged essentially the temperature range of NOP ferroelectric phase stability in the composites with  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$ , 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  $\text{KNO}_3$  и титаната бария  $\text{BaTiO}_3$ . Ранее были проведены исследования диэлектрических свойств этих композитов  $(1 - x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$  в широком диапазоне концентраций  $\text{BaTiO}_3$ , 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  $\beta$ -фазы в сегнетоэлектрическую  $\gamma$ -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  $\alpha$ -фазу. По результатам исследований была построена зависимость температурного интервала существования  $\gamma$ -фазы  $\Delta T$  от содержания титаната бария. Оказалось, что при увеличении доли  $x \text{ BaTiO}_3$  от 0 до 0,4 происходит монотонный рост величины  $\Delta T$  от 20 до 65 К, а далее интервал  $\Delta T$  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  $\text{KNO}_3$  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  $\alpha$ -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  $\beta$ -фаза). При охлаждении, в зависимости от температурной предыстории, при температуре 397 К может реализоваться переход из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III, или  $\gamma$ -фазу, с симметрией  $R3m$ , и только при дальнейшем охлаждении, при  $T \approx 378$  К, происходит возврат в низкотемпературную фазу II ( $\alpha$ -фазу) [16, 17]. Необходимое условие появления  $\gamma$ -фазы при атмосферном давлении — это нагрев нитрата калия до температуры не ниже 453 К [18]. Переход из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -фазу также является реконструктивным.

Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$ , 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  $2^\circ\text{C}$ .

### 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  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз нитрата калия.

Анализ дифракционных спектров показал, что изменений фазовых состояний частиц  $\text{BaTiO}_3$  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  $\beta$ - в  $\gamma$ -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.

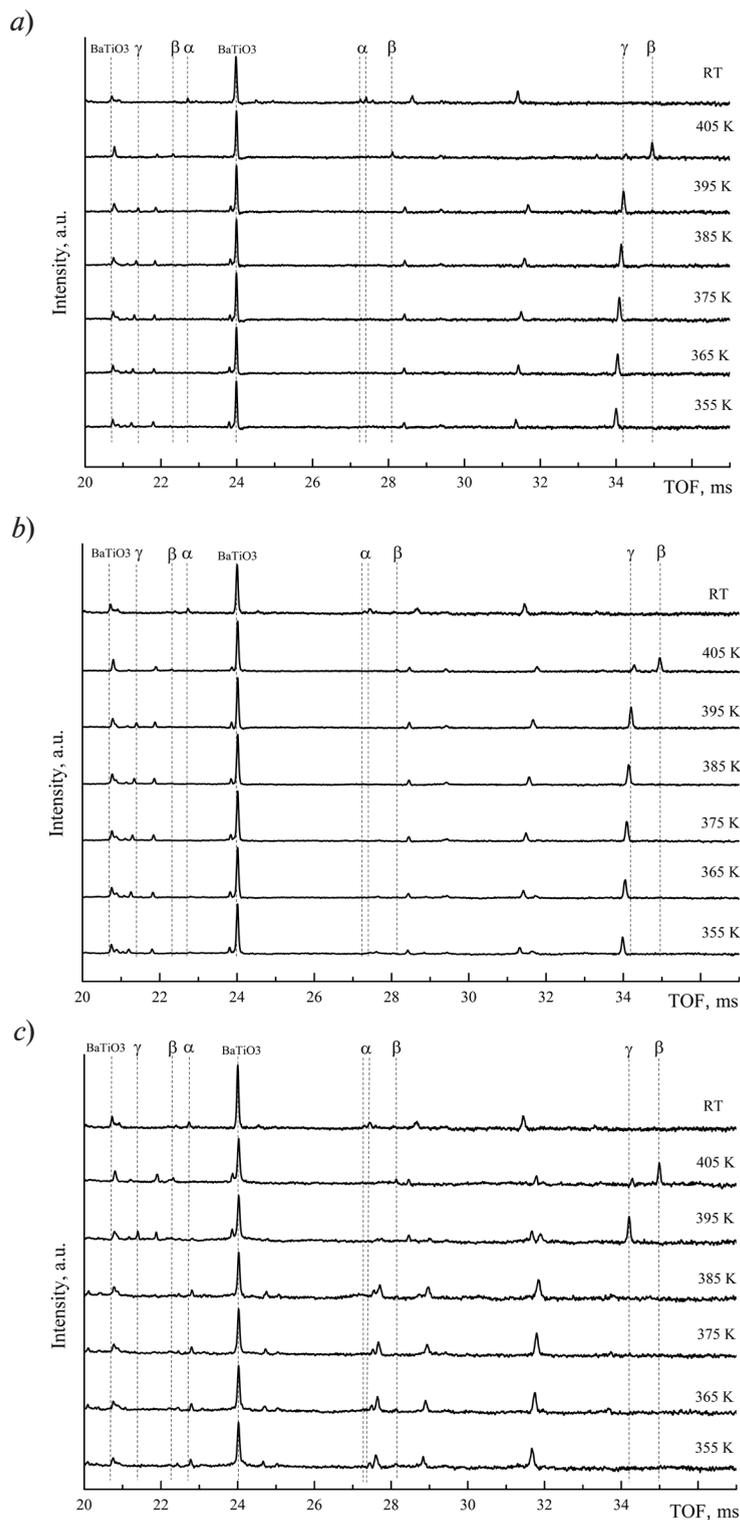


Рис. 1. Температурная эволюция дифракционных спектров композитов  $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$  при охлаждении от 405 до 355 К для составов с  $x = 0,25$  (a), 0,50 (b), 0,53 (c); приведены исходные спектры при комнатной температуре (RT).

Вертикальными пунктирами отмечены моменты времени пролета (TOF), по которым проводилась идентификация  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз нитрата калия

Таким образом, несмотря на то, что точное значение температуры ФП из  $\gamma$ -фазы в параэлектрическую низкотемпературную  $\alpha$ -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  $\gamma$ -фазой, содержание  $\alpha$ -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:  $\gamma$ -фаза обнаружена лишь при температуре 395 К; при температурах 385 К и ниже присутствует только  $\alpha$ -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  $\gamma$ -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	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	405
395	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	395
385				$\alpha$	385
375	375				
365	365				
350	$\alpha$	$\gamma$	$\gamma + \alpha$	$\alpha$	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  $\gamma$ -фазы существенно шире, по сравнению с чистым  $\text{KNO}_3$ . Увеличение концентрации до  $x = 0,50$  приводит сначала к появлению вклада низкотемпературной параэлектрической  $\alpha$ -фазы, а затем и к полному подавлению  $\gamma$ -фазы при значениях  $x$  в диапазоне  $0,50 - 0,53$ . Для состава с  $x = 0,53$  сегнетоэлектрическая фаза  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  ferroelectric memories // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. No. 21. Pp. 1439–1440.
3. Scott J.F., Zhang M.-S. Raman spectroscopy of submicron  $\text{KNO}_3$  films // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. No. 8. P. 4044.
4. Kennedy S.W. Metastable  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  phase transitions // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. No. 11. P. 7302.
8. Shimada S., Aoki T. Stabilization of the ferroelectric  $\gamma$ -phase of  $\text{KNO}_3$  by doping with  $\text{Na}^+$ , 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  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  // 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  $\text{KNO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. No. 49. P. 496210.
17. Chen A., Chernow F. Nature of ferroelectricity in  $\text{KNO}_3$  // 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  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ : 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  $\text{KNO}_3$  ferroelectric memories, *Appl. Phys. Lett.* 48 (21) (1986) 1439–1440.
- [3] J.F. Scott, M.-S. Zhang, Raman spectroscopy of submicron  $\text{KNO}_3$  films, *Phys. Rev. B*. 35 (8) (1987) 4044.
- [4] S.W. Kennedy, Metastable  $\text{KNO}_3$  III from solution, *J. Cryst. Growth*. 16 (3) (1972) 274–276.
- [5] M.J. Westphal, Particle size and cooperative behavior effects on  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  phase transitions, *J. Appl. Phys.* 73 (11) (1993) 7302.
- [8] S. Shimada, T. Aoki, Stabilization of the ferroelectric  $\gamma$ -phase of  $\text{KNO}_3$  by doping with  $\text{Na}^+$ , 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  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{KNO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$ , *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  $\text{KNO}_3$ ], *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  $\text{KNO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$ , J. Phys.: Condens. Matter. 19 (49) (2007) 496210.

[17] **A. Chen, F. Chernow**, Nature of ferroelectricity in  $\text{KNO}_3$ , Phys. Rev. 154 (2) (1967) 493.

[18] **K. Xu, Y. Chen**, Temperature-dependent Raman spectra of mixed crystals of evidence for limited  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ : 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