

DOI: 10.5862/JPM.225.2

УДК: 538.9

О.А. Алексеева¹, А.А. Набережнов^{1,2}, Е.В. Стукова³, В.И. Попков⁴

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

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

³ Амурский государственный университет

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ТИТАНАТА БАРИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИТРАТА КАЛИЯ В КОМПОЗИТАХ (1 - x)KNO₃ + (x)BaTiO₃

Методом дифракции рентгеновского излучения проведено исследование температурной эволюции структуры KNO₃ при нагреве и охлаждении в сегнетоэлектрических композитах (1 - x)KNO₃ + (x)BaTiO₃ при x = 0,25 и 0,50. Выявлено расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO₃ в указанных композитах.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, КОМПОЗИТ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

Введение

Сегнетоэлектрические композиты относятся к неоднородным сегнетоэлектрическим структурам, состоящим из компонентов с различными диэлектрическими свойствами. Макроскопические физические свойства таких систем могут заметно отличаться от соответствующих свойств исходных веществ из-за взаимного влияния составляющих компонентов. В работе [1] показано, что учет дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических сэндвич-структурах PbTiO₃/BaTiO₃/PbTiO₃ приводит к увеличению спонтанной поляризации среднего слоя структуры и к снижению влияния размерных эффектов на величину спонтанной поляризации тонких сегнетоэлектрических пленок. В работе [2] обнаружено расширение температурного диапазона существования несоответствующей фазы NaNO₂ в композитах (1 - x)NaNO₂ + (x)BaTiO₃ с различным содержанием BaTiO₃. В работе [3] для порошков смеси нитрата калия с диэлектрическим карбидом кремния (KNO₃ + диэлектрик SiC) наблюдалось понижение температуры фазового перехода (ФП) из сегнетоэлектрической в параэлектрическую α-фазу при уменьшении

степени контакта между его соседними гранулами, которая варьировалась добавлением порошка карбида кремния. При этом сам процесс перехода требовал большего интервала времени.

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру (пространственная группа (SG) *Pmcn*) [4]. Эту фазу обозначают как фазу II или α-фаза. При нагреве до температуры примерно 401 К происходит переход в параэлектрическую тригональную фазу *R-3m* (β-фаза, фаза I). При охлаждении между α- и β- фазами в температурном диапазоне 397 – 378 К существует сегнетоэлектрическая фаза, имеющая тригональную структуру *R3m* (γ-фаза, фаза III) [5, 6]. В тонких пленках [7] и в наночастицах [8, 9] нитрата калия сегнетоэлектрическая фаза может стабильно существовать даже при температурах ниже 273 К. Подобные пленки обладают такими ценными свойствами, как квадратные петли гистерезиса, низкое значение потенциала переключения (5 В) и малое время переключения (20 нс) [10]. Это делает нитрат калия перспективным материалом для создания устройств сегнетоэлектрической памяти FeRAM, однако этому препятствуют его некоторые

отрицательные свойства, среди которых можно отметить метастабильность сегнетоэлектрической фазы при нормальных условиях [5].

Титанат бария BaTiO_3 относится к сегнетоэлектрикам типа смещения. При температурах выше 393 К он имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита ($SG Pm\bar{3}m$). 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, кристалл становится ромбическим. При температуре около 183 К титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этой температуры имеет ромбоэдрическую структуру.

Ранее были исследованы диэлектрические свойства композитов $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{BaTiO}_3$ с различным объемным содержанием BaTiO_3 в диапазоне $x = 0,05 - 0,50$ [11, 12]. На кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ при охлаждении наблюдалось два максимума. Положение одного из них, наблюдаемого при ~ 400 К для всех композитов, соответствует переходу из β -фазы в сегнетоэлектрическую γ -фазу. Что касается второго максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ при более низких температурах, то его положение заметно менялось при изменении концентрации титаната бария. В статьях [11, 12] он был соотнесен с ФП $\gamma \rightarrow \alpha$. По результатам исследований была построена зависимость температурного интервала сегнетофазы ΔT от содержания титаната бария. Оказалось, что при увеличении доли BaTiO_3 (x) от 0 до 0,4 происходит монотонный рост величины ΔT от 12 до 65 К соответственно, а при $x = 0,5$ температурного максимума при более низкой температуре не наблюдалось, из чего был сделан вывод, что сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 в композите данного состава подавляется. Для проверки этого предположения было решено провести исследования температурной эволюции структуры композитов $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{BaTiO}_3$ при нагреве и охлаждении.

Экспериментальная часть

Образец представлял собой порошковую смесь сегнетоэлектриков KNO_3 и BaTiO_3 , содержащую 25 и 50 объемных процентов BaTiO_3 . Измерения интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от угла его рассеяния проводились на рентгеновском дифрактометре Shimadzu на длине волны K_α -излучения меди ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), в режимах нагрева и охлаждения при нескольких температурах в диапазоне 350 – 410 К, включающем области фазовых переходов KNO_3 . Разрешение σ по углу 2θ в диапазоне рабочих углов было не хуже $0,1^\circ$, калибровка проводилась по порошку оксида алюминия Al_2O_3 . Точность установки температуры составляла ± 2 К, стабильность ее поддержания была ± 1 К. При этом нагрев (с последующим охлаждением) образцов осуществлялся до температуры $T = 453$ К, поскольку известно, что сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 появляется только в случае, когда охлаждение начинается с температур выше $T = 443$ К [5, 6]. Скорость изменения температуры при нагреве и охлаждении составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифракционные спектры для композитов различного состава при нескольких температурах, полученные при охлаждении образцов.

Обнаружить на полученных дифрактограммах расщепление пиков титаната бария при его переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу не удалось из-за недостаточного разрешения дифрактометра. На рис. 1 указаны упругие пики рассеяния рентгеновского излучения на данных композитах (дифракционные спектры), по которым проводилась идентификация α -, β -, γ - фаз нитрата калия. При переходе из β -фазы в сегнетоэлектрическую дифракционный спектр для KNO_3 модифицируется следующим образом: пик (012) β -фазы при $2\theta \approx 26^\circ$ превращается в пик (012) γ -фазы, при этом сдвиг положения составляет примерно 1° ; появляется пик при $2\theta \approx 29^\circ$, соответствующий отражению (003) и наблюдаемый только в γ -фазе; исчезает пик (104) β -фазы при $2\theta \approx 42^\circ$.

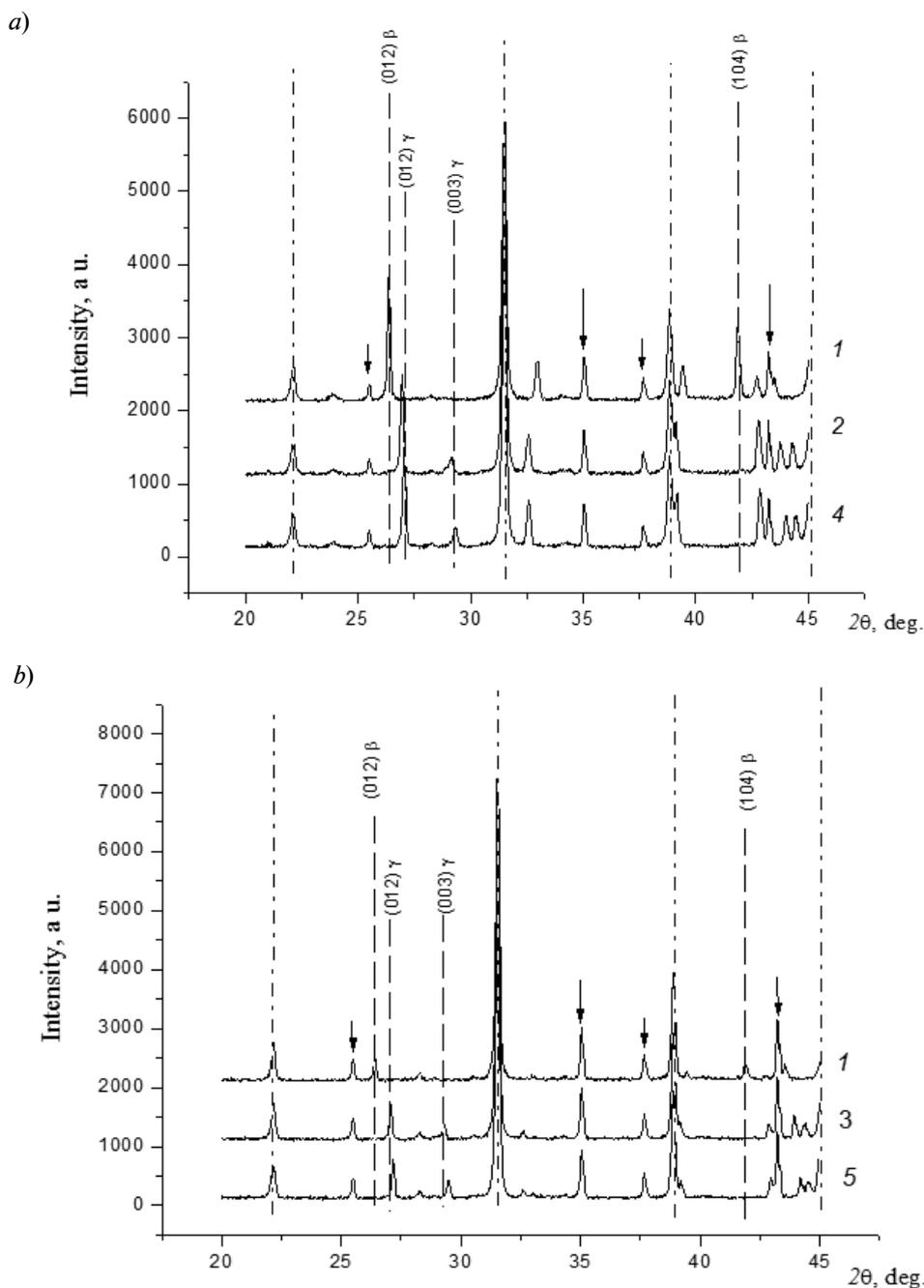


Рис. 1. Дифрактограммы композитов $(1 - x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ для значений $x = 0,25$ (а) и $0,50$ (б), полученные при различных температурах T (режим охлаждения); T , К: 393 (1), 383 (2), 373 (3), 363 (4), 348 (5). Указаны положения пиков, соответствующих следующим кристаллическим структурам: KNO_3 (пунктир), BaTiO_3 (штрих-пунктир), материал подложки Al_2O_3 (стрелки). Для KNO_3 указаны две структурные фазы: β (393 К) и γ (сегнетоэлектрическая, 383 К и ниже)

На основе полученных дифракционных данных можно сказать, что в композитах обоих составов температура фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ находится в интервале

383 – 393 К, что хорошо соответствует данным диэлектрической спектроскопии ($\sim 397 \pm 2$ К). Для сравнения следует указать, что в чистом поликристаллическом

нитрате калия она составляет примерно 397 К. После перехода из γ - в α -фазу в дифракционном спектре из наиболее интенсивных пиков должны исчезнуть отражения (012) при $2\theta \approx 27^\circ$, (110) при $2\theta \approx 32,5^\circ$ и появиться пики (111) и (021) при $2\theta \approx 23^\circ$, (112) при $2\theta \approx 34^\circ$, (221) и (041) при $2\theta \approx 42^\circ$.

На рис. 2 приведены дифрактограммы композитов при $T = 363$ К, получен-

ные при нагреве и охлаждении. Хорошо видно, что при охлаждении пики (111) и (021), соответствующие α -фазе, наблюдаются при нагреве и отсутствуют при охлаждении. Конечная температура измерений при охлаждении составляла 363 К для состава $(0,75)\text{KNO}_3 + (0,25)\text{BaTiO}_3$ и 348 К для $(0,5)\text{KNO}_3 + (0,5)\text{BaTiO}_3$. Из полученных дифракционных данных следует, что при

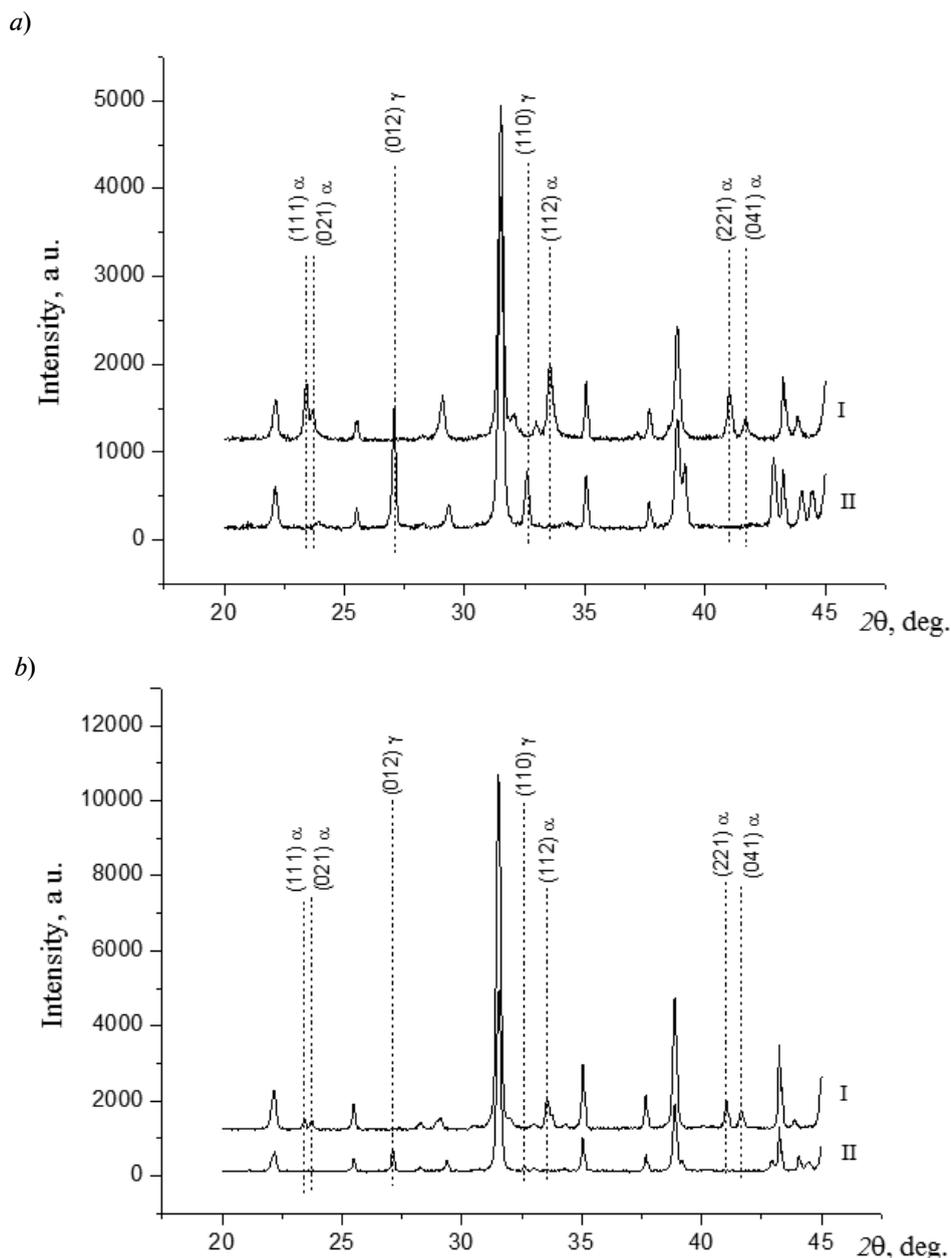


Рис. 2. Дифрактограммы композитов $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ для значений $x = 0,25$ (a) и $0,50$ (b). Получены при одинаковой температуре $T = 363$ К в режимах нагрева (I) и охлаждения (II). Штриховыми линиями показаны положения пиков, использованных для идентификации фаз KNO_3

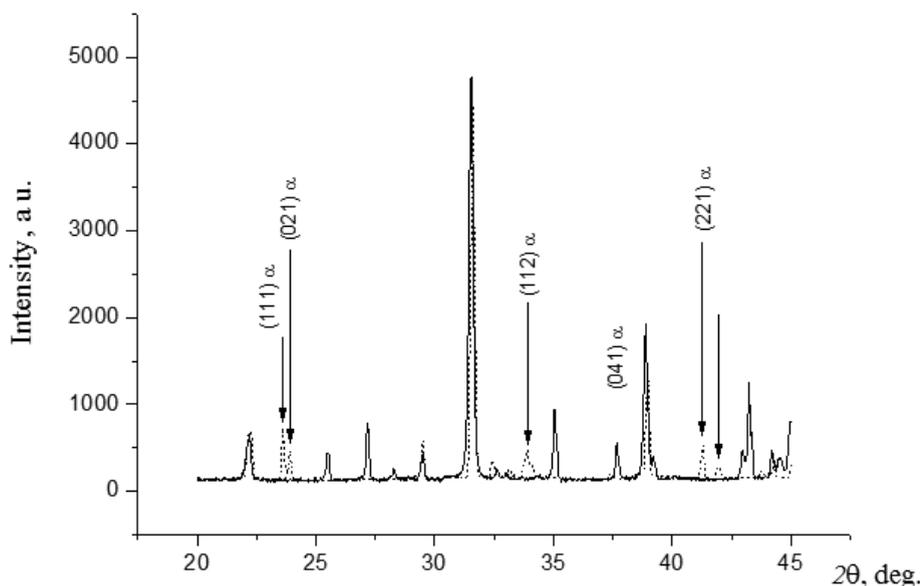


Рис. 3. Сравнение расчетного (пунктир) и экспериментального (сплошная линия) дифракционных спектров для композита $(0,5)\text{KNO}_3 + (0,5)\text{BaTiO}_3$ при 348 К. Стрелками указаны пики, соответствующие α -фазе

этих температурах нитрат калия все еще находился в сегнетоэлектрической фазе, что значительно меньше температуры ФП $\gamma \rightarrow \alpha$ в чистом KNO_3 , равной примерно 378 К. Это значение при нормальном атмосферном давлении может немного (в пределах нескольких градусов) изменяться в зависимости от тепловой предыстории образца, от скорости охлаждения, а также влажности [13].

Следует отметить, что в составе с 50%-м содержанием титаната бария сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия наблюдалась и при температуре 348 К (рис. 3). На этом рисунке представлено сравнение расчетной (при той же температуре) и экспериментальной дифрактограмм для состава $0,5\text{KNO}_3 + 0,5\text{BaTiO}_3$. Хорошо видна принципиальная разница между этими спектрами: на экспериментальной кривой отсутствуют пики, соответствующие низкотемпературной параэлектрической α -фазе, но наблюдаются рефлексы, характерные именно для сегнетоэлектрической γ -фазы (для сравнения см. рис. 2).

Таким образом, полученные нами результаты не подтверждают предположения о подавлении сегнетоэлектрической фазы в композите $0,5\text{KNO}_3 + 0,5\text{BaTiO}_3$ при тем-

пературах ниже 383 К [11, 12]. Это несоответствие может быть объяснено тем, что при минимальной температуре, при которой проводились измерения в указанных работах (330 К), фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в KNO_3 еще не произошел. Действительно, если линейно экстраполировать полученную в работах [9, 10] зависимость температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 (ΔT) от доли примеси BaTiO_3 в диапазоне $x = 0 - 0,4$ за пределы этого диапазона, то при $x = 0,5$ значение ΔT составит около 80 К. Согласно диэлектрическим измерениям температура ФП $\beta \rightarrow \gamma$ (T_1) практически не зависит от состава композита и составляет $T_1 \sim 397 \pm 2$ К. В этом случае следует ожидать, что переход из сегнетоэлектрической в α -фазу должен произойти ниже 320 К, однако ниже температуры 330 К диэлектрические и структурные измерения не проводились. С другой стороны, возможно, что зависимость ΔT от концентрации x в композитах $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ становится нелинейной при $x > 0,4$ и при увеличении содержания титаната бария происходит стабилизация сегнетоэлектрической фазы в данном композите



вплоть до низких температур. Для выяснения ситуации необходимы дополнительные измерения при больших концентрациях титаната бария и при более низких температурах. Такие измерения мы планируем провести в ближайшее время.

Второй причиной наблюдаемого несоответствия может быть сильное размытие ФП $\gamma \rightarrow \alpha$, сопровождаемое резким увеличением интервала времени самого перехода, аналогично явлению, наблюдаемому в смеси $\text{KNO}_3 + \text{диэлектрик SiC}$ [3].

Заключение

Проведенные структурные исследования подтвердили, что в композитах

$(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ при $x = 0,25$ температурный интервал существования сегнетоэлектрической γ -фазы резко расширяется. Что касается композита с $x = 0,5$, то в этом случае в эксперименте при понижении температуры не было обнаружено перехода в нитрате калия из сегнетоэлектрической в параэлектрическую α -фазу вплоть до температуры ~ 348 К, т. е. для этого состава общая тенденция расширения температурного интервала стабильности γ -фазы при увеличении концентрации титаната бария сохраняется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Shen J., Yu-qiang Ma. Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. Iss. 9. Pp. 5031–5035.
- [2] Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Трюхан Т.А., Барышников С.В. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите $(1-x)\text{NaNO}_2 + (x)\text{BaTiO}_3$ // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2012. № 2 (146). С. 22–27.
- [3] Westphal M.J. Cooperative behavior during ferroelectric transitions in KNO_3 powder // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. Iss. 5. Pp. 3131–3137.
- [4] Bridgman P.W. Polymorphic changes under pressure of the univalent Nitrates // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1916. Vol. 51. No. 12. Pp. 581–625.
- [5] 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. № 49. P. 496210.
- [6] Chen A., Chernow F. Nature of ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. No. 2. P. 493.
- [7] Scott J.F., Zhang M.S., Godfrey R.B., et al. Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. No. 8. Pp. 4044–4051.
- [8] Seregin M., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E., et al. Neutron and X-ray diffraction studies of KNO_3 embedded into porous glasses // Ferroelectric Letters. 2014. Vol. 41. Pp. 1–8.
- [9] Naberezhnov A., Koroleva E., Rysiakiewicz-Pasek E., et al. Phase transitions in nanostructured potassium nitrate // Phase Transitions. 2014. Vol. 87. No. 10–11. Pp. 1148–1156.
- [10] Araujo C., Scott J.F., Godfrey R.B., McMillan L. Analysis of switching transients in KNO_3 ferroelectric memories // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. №21. P. 1439–1440.
- [11] 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 Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2011. № 138. С. 58–65.
- [12] 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.
- [13] Nolta J.P., Schurbing N.W., Dork R.A. Temperature dependence of the III-II transition rate of KNO_3 at atmospheric pressure // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. No. 2. Pp. 508–510.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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.

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.

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

ПОПКОВ Вадим Игоревич — ассистент кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института.

190013, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.
vip-07@yandex.ru

Alekseeva O.A., Naberezhnov A.A., Stukova E.V., Popkov V.I. EFFECT OF BARIUM TITANATE ADMIXTURE ON THE STABILITY OF POTASSIUM NITRATE FERROELECTRIC PHASE IN $(1 - x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ COMPOSITES.

The study of temperature evolution of KNO_3 structure in ferroelectric $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ composites at $x = 0.25$ and 0.50 has been carried out on cooling and on heating using X-ray diffraction. 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 KNO_3 . Simultaneously the admixture of BaTiO_3 enlarged essentially the temperature interval of the KNO_3 ferroelectric phase stability in these composites. The structure refinement did not confirm the suppression of the ferroelectric phase of potassium nitrate proposed formerly for $(0.5)\text{KNO}_3 + (0.5)\text{BaTiO}_3$ sample on a basis of dielectric spectroscopy data. The transition from the ferroelectric phase into the low-temperature paraelectric α -phase was not observed in this composite on cooling down to 348 K.

FERROELECTRIC, COMPOSITE, FERROELECTRIC PHASE TRANSITION, X-RAY DIFFRACTION.

REFERENCES

- [1] J. Shen, Ma Yu-qiang, Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures, J. Appl. Phys. 89 (9) (2001) 5031–5035.
- [2] E.V. Stukova, E.Yu. Koroleva, T.A. Tryukhan, S.V. Baryshnikov, A change in incommensurate phase existence in $(1-x)\text{NaNO}_2 + (x)\text{BaTiO}_3$ ferroelectric composite, St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2 (146) (2012) 22–27.
- [3] M.J. Westphal, Cooperative behavior during ferroelectric transitions in KNO_3 powder, J. Appl. Phys. 74 (5) (1993) 3131–3137.
- [4] P.W. Bridgman, Polymorphic changes under pressure of the univalent Nitrates, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 51 (12) (1916) 581–625.
- [5] 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.
- [6] A. Chen, F. Chernow, Nature of ferroelectricity in KNO_3 , Phys. Rev. 154 (2) (1967) 493.
- [7] J.F. Scott, M.S. Zhang, R.B. Godfrey, et al., Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films, Phys. Rev. B. 35 (8) (1987) 4044–4051.
- [8] M. Seregin, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al., Neutron and X-ray diffraction studies of KNO_3 embedded into porous glasses, Ferroelectric Letters. 41 (2014) 1–8.
- [9] A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al., Phase transitions in nanostructured potassium nitrate, Phase Transitions. 87 (10–11) (2014) 1148–1156.
- [10] 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.
- [11] 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. 138 (2011) 58–65.
- [12] E.V. Stukova, A.D. Luk'yanchenko, Changes



in the temperature interval of existence of ferroelectric phase in composites based on potassium nitrate, *Vestnik Amurskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i ekonomicheskie nauki.* 65 (2014) 37–44.

[13] J.P. Nolta, N.W. Schurbing, R.A. Dork, Temperature dependence of the III-II transition rate of KNO_3 at atmospheric pressure, *J. Chem. Phys.* 42 (2) (1965) 508–510.

THE AUTHORS

ALEKSEEVA Olga A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
blackhole2010@yandex.ru

NABEREZHNOV Alexander A.

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 shosse, Blagoveshchensk, 675027, Russian Federation
lenast@bk.ru

POPKOV Vadim I.

St. Petersburg Institute of Technology (Technical University)
26, Moskovskiy prospect, St. Petersburg, 190013, Russian Federation
vip-07@yandex.ru