Физика конденсированного состояния

Научная статья УДК 537.226

DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.15301

СТАБИЛИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИТРАТА КАЛИЯ В КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МИКРОЧАСТИЦЫ

А. Ю. Милинский ¹, С. В. Барышников ¹, Е. В. Стукова ^{2™}

1 Благовещенский государственный педагогический университет, г. Благовещенск, Россия;

² Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

□ lenast@bk.ru

Аннотация. Исследованы температурные зависимости сигнала дифференциального термического анализа, диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники композитов (KNO $_3$) $_{1-x}$ /Sn $_x$. Показано, что у нитрата калия в этих соединениях происходит понижение температуры фазового перехода $\alpha \to \beta$ на 2-3 K, а температура фазового перехода $\gamma \to \alpha$ понижается вплоть до 360 K. Полученный результат можно объяснить в рамках теории Ландау — Гинзбурга с учетом экранирования частиц нитрата калия металлическими частицами олова.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, композит, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход

Для цитирования: Милинский А. Ю., Барышников С. В., Стукова Е. В. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах, содержащих металлические микрочастицы // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3. С. 9-16. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.15301

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии СС BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article

DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.15301

OF POTASSIUM NITRATE IN COMPOSITES CONTAINING METALLIC MICROPARTICLES

A. Yu. Milinskiy 1, S. V. Baryshnikov 1, E. V. Stukova 200

¹ Blagoveshchensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, Russia; ² Amur State University, Blagoveshchensk, Russia

[™] lenast@bk.ru

Abstract. In the paper, the temperature dependences of the differential thermal analysis signal, permittivity, and amplitude of the third harmonic of the $(KNO_3)_{1-x}/Sn_x$ composites have been studied. It was shown that the temperature of the $\alpha \to \beta$ phase transition decreased by 2-3 K in the potassium nitrates being parts of the composites, and the temperature of the $\gamma \to \alpha$ phase transition decreased up to 360 K. This result can be explained within the framework of the Landau – Ginzburg theory, taking into account the shielding of potassium nitrate particles by tin metal particles.

© Милинский А. Ю., Барышников С. В., Стукова Е. В., 2022. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Keywords: ferroelectric, composite, permittivity, phase transition

For citation: Milinskiy A. Yu., Baryshnikov S. V., Stukova E. V., Stabilization of the ferroelectric phase of potassium nitrate in composites containing metallic microparticles, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (3) (2022) 9–16. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.15301

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons. org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Сегнетоэлектрики активно исследуются как материалы для создания энергонезависимой памяти сверхвысокой плотности, благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости, способности изменять направление поляризации и хранить энергию [1]. В настоящее время интенсивно ведутся экспериментальные работы, направленные как на синтез новых сегнетоэлектрических соединений [2], так и на улучшение полярных свойств уже известных материалов. Одним из способов модификации сегнетоэлектрических свойств веществ является создание композитов на их основе [3-5]. Сегнетоэлектрические композиты могут иметь различную структуру (она зависит от природы и сочетаемости компонентов), формируемую в полярной матрице разными частицами: полярными, неполярными, металлическими и т. п.

Одним из перспективных сегнетоэлектриков для применения в устройствах микроэлектроники является нитрат калия KNO_3 , поскольку он обладает достаточно высоким значением спонтанной поляризации $P_s \approx 10$ мкКл/см² [6]. Однако использованию нитрата калия для этих целей препятствуют особенности его свойств: при комнатной температуре он не обладает спонтанной поляризацией, а полярная фаза этого соединения стабильна только в узком температурном интервале — при охлаждении от 397 до \sim 373 K [6]. Большое количество работ в последнее время посвящено попыткам расширить температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 до комнатной температуры [7 — 10]. Из нитрата калия изготавливали тонкие пленки [7], композиты [8] и нанокомпозиты [9, 10]. Во всех перечисленных работах обнаружено расширение температурной области существования полярного состояния KNO_3 .

В данной работе приводятся результаты исследования тепловых и диэлектрических свойств композитов (KNO_3)_{1-x}/ Sn_x ($x=0,\,0.10$ и 0.20), полученных при смешивании порошка нитрата калия и микрошариков олова размером 20-38 мкм.

Образцы и методика эксперимента

Калиевая селитра KNO $_3$ при нормальных условиях находится в параэлектрическом состоянии и имеет пространственную группу Pmcn [6]. Эту фазу, как правило, обозначают буквой α . При нагреве нитрата калия до 401 К происходит структурный фазовый переход в другую, параэлектрическую β -фазу, имеющую структуру $R\overline{3}m$. При последующем охлаждении от 453 К фаза I переходит в промежуточную, сегнетоэлектрическую γ -фазу, с пространственной симметрией R3m, и при температуре около 373 К γ -фаза трансформируется в α -фазу. Спонтанная поляризация P_s γ -фазы составляет около 1-2 мкКл/см 2 при 393 К [6]. В работе [11] было показано, что температурный интервал стабильности полярного состояния в нитрате калия зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения.

Для получения композитов (KNO_3)_{1-x}/ Sn_x использовался химически чистый нитрат калия KNO_3 и микрошарики олова Sn размером 20-38 мкм. Порошок нитрата калия перемешивался с микрошариками олова в разных соотношениях (x=0,1 и 0,2 (x- объемная доля)) в течение 10 мин в агатовой ступке. Далее из полученного порошка, под давлением 7500 кг/см², прессовались образцы в виде дисков толщиной 1 мм и радиусом 5 мм. На рис. 1 представлена электронная фотография образца из смеси порошка нитрата калия и шариков олова с объемной долей x=0,2.

[©] Milinskiy A. Yu., Baryshnikov S. V., Stukova E. V., 2022. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

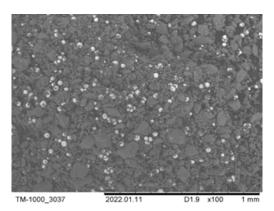


Рис. 1. Электронная фотография смеси $(KNO_3)_{0.8}/Sn_{0.2}$

Для измерений электрофизических характеристик на образцы наносили в качестве электродов индий-галлиевую пасту.

Для получения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ε' использовался измеритель E7-25. Для проведения нелинейных диэлектрических измерений композитов (KNO₃)_{1-x}/Sn_x использовалась установка, описанная в статье [12]. В процессе измерения температурных зависимостей коэффициента $\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{1\omega}$ напряженность электрического поля на образце составляла около 100 В/мм. Температура определялась с точностью 0,1 К при помощихромель-алюмелевой термопары и термометра TC-6621.

Для исследования композитов $(KNO_3)_{1-x}/Sn_x$ методом дифференциального термического анализа (ДТА) использовался совмещенный термический анализатор Linseis STA РТ 1600 (производство США), позволяющий одновременно проводить исследования по гравиметрии и ДТА.

Измерения величин ϵ ' и $\gamma_{3\omega}$ проводились в диапазоне температур от 300 до 453 K со скоростью 2 K/мин. Максимальная температура нагрева 453 K выбрана из тех соображений, что в объемном нитрате калия сегнетоэлектрическая фаза не формируется при нагреве до меньших температур.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ для композитов (KNO $_3$) $_{1-x}$ Sn $_x$ (x = 0, 0,10, 0,20), полученные при нагреве и охлаждении. Для чистого KNO $_3$ (x = 0) в режиме нагрева в интервале 401 — 410 K наблюдается резкий рост зависимости $\varepsilon'(T)$, вызванный фазовым переходом $\alpha \to \beta$. При охлаждении образца на кривой прослеживается дополнительная ступенька, свидетельствующая о формировании промежуточной сегнетоэлектрической γ -фазы [6].

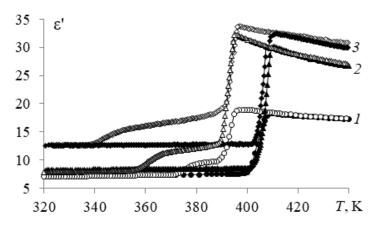


Рис. 2. Температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ композита $(KNO_3)_{1-x}/Sn_x$ для разных значений x: 0 (I), 0,1 (2), 0,2 (3); затушеванные маркеры — нагрев, пустые — охлаждение

Для композитов (KNO₃)_{1-x}/Sn_x (x=0,10,0,20) зависимости $\epsilon'(T)$ сильно размыты (см. рис. 2). Фазовый переход $\alpha \to \beta$ в пределах 1-2 К совпадает с аналогичным переходом в чистом нитрате калия. При охлаждении смыкание кривой $\epsilon'(T)$, полученной при нагреве, с соответствующей кривой, полученной при охлаждении, происходит при меньших температурах, чем для чистого нитрата калия. Это косвенно указывает на понижение температуры структурного перехода $\gamma \to \alpha$. Помимо этого, происходит рост значений диэлектрической проницаемости при увеличении объемной концентрации микрочастиц олова.

По данным ДТА для чистого KNO₃ (рис. 3), в режиме нагрева наблюдается один фазовый переход: $\beta \to \alpha$ около 407 К. При охлаждении фиксируются уже два фазовых перехода: первый, $\alpha \to \gamma$, наблюдается при температуре около 394 К, а второй, $\gamma \to \beta$, — около 371 К, что соответствует известным литературным данным [6].

Результаты измерения сигнала ДТА композитов (KNO₃)_{1-x}/Sn_x (см. рис. 3) указывают на наличие одного фазового перехода в процессе нагрева при 406 и 405 K для x=0,10 и 0,20 соответственно. В режиме охлаждения температура перехода $\alpha \to \gamma$ составляет 392 и 391 K, а перехода $\gamma \to \beta - 368$ и 361 K для x=0,10 и 0,20 соответственно.

Для определения границ существования сегнетоэлектрической фазы в образцах $(\mathrm{KNO_3})_{\mathrm{1-x}}/\mathrm{Sn_x}$ (x=0,0,10,0,20) были проведены исследования температурной зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{\mathrm{3}_{\odot}}$. В режиме охлаждения рост коэффициента третьей гармоники $\gamma_{\mathrm{3}_{\odot}}$ для образцов $(\mathrm{KNO_3})_{\mathrm{1-x}}/\mathrm{Sn_x}$ наблюдался в интервалах температур 397 — 373 K, 394 — 362 K и 394— 353 K (рис. 4).

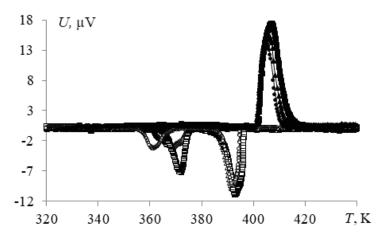


Рис. 3. Температурные зависимости сигнала ДТА композита $(KNO_3)_{1-x}/Sn_x$ для x=0 (\blacksquare), 0,1 (\blacktriangle) и 0,2 (\bullet); затушеванные маркеры — нагрев, пустые — охлаждение

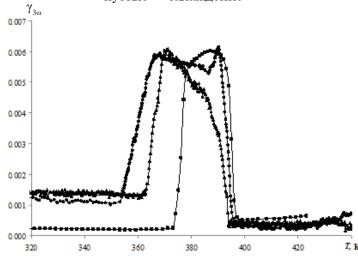


Рис. 4. Температурные зависимости $\gamma_{3_{00}}$ композита (KNO₃)_{1-x}/Sn_x для x=0 (■), 0,1 (▲) и 0,2 (•); затушеванные маркеры — нагрев, пустые — охлаждение

Обсуждение результатов

Для интерпретации полученных результатов, в частности снижения температуры Кюри нитрата калия, входящего в состав композита $(KNO_3)_{1-x}/Sn_x$, рассмотрим массив частиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Запишем свободную энергию F композита как сумму энергии частиц KNO_3 и энергии взаимодействия частиц KNO_3 с частицами Sn:

$$F = \sum_{i} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha P_{i}^{2} + \frac{1}{4} \beta P_{i}^{4} + \frac{1}{2} \delta (\nabla P_{i})^{2} \right) d\nu_{i} + \sum_{i} \int_{S_{i}} \Delta F_{S_{i}} dS_{i}, \tag{1}$$

где P_i — поляризация частиц KNO $_3$, которая есть функция температуры и координат; α , β , δ — коэффициенты разложения, в общем случае зависящие от температуры; ν_i , S_i — объем и площадь поверхности i-й частицы соответственно; ΔF_{S_i} — поверхностная свободная энергия.

Интегрирование поверхностной свободной энергии по площади S_i имеет вид

$$\int_{S_i} \Delta F_{S_i} dS_i = \int_{S_i} \sigma_i dS_i + \int_{S_i} \varphi_i \delta_i dS_i + \int_{S_i} \mu_i dN_i,$$

где σ_i — поверхностное натяжение, ϕ_i — электрический потенциал, δ_i — плотность поверхностного заряда, μ_i — химический потенциал, N_i — число частиц.

Первое слагаемое в выражении (1) учитывает так называемый барический эффект. Он может проявляться как в повышении, так и в понижении температуры структурного перехода, в зависимости от знака барического коэффициента и соотношения коэффициентов теплового расширения компонентов композита. Второе слагаемое учитывает энергию поля экранирования частиц KNO_3 металлическими частицами Sn. Третье показывает энергию электрического поля, возникающего в результате разной работы выхода электронов из частиц KNO_3 и из металлических частиц Sn.

Наличие значительной поверхности межфазных границ в композите $(KNO_3)_{1-x}/Sn_x$ дает существенный вклад в энергию композита и в уменьшение эффективного поля в частицах KNO_3 . Это может приводить к изменению температуры Кюри и спонтанной поляризации. Согласно теории Ландау—Гинзбурга, изменение температуры Кюри при учете энергии ΔF_{ς} будет выражаться как

$$\tilde{T}_{\rm C} = T_{\rm C} - \frac{1}{\alpha_0} \int_{S} \Delta F_{S_i} dS.$$

Наибольший вклад в сдвиг температуры сегнетоэлектрического фазового перехода могут давать экранирующие поля, приводящие к перестройке доменной структуры и образованию встречных доменов.

Как было показано в работах [13, 14], наличие свободных носителей заряда в сегнетоэлектриках приводит к изменению диэлектрических свойств, температуры Кюри, спонтанной поляризации и т. п. В работе [14] сообщалось о том, что дополнительная энергия, обусловленная возбуждением неравновесных носителей заряда, приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода на величину $\Delta T_{\rm C}$:

$$\Delta T_{\rm C} = \Delta E_g \cdot C \cdot n / \pi P_s^2,$$

где $\Delta E_{\rm g}$ — изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе 1-го рода, C — постоянная Кюри — Вейса.

Заключение

Из анализа результатов диэлектрических измерений и дифференциального термического анализа следует, что в композитах $(KNO_3)_{1_x}/Sn_x$ у нитрата калия происходит понижение температуры фазового перехода $\alpha \to \beta$ на 2-3 K, а температура фазового перехода

 $\gamma \to \alpha$ понижается вплоть до 360 К. Полученный результат можно объяснить в рамках теории Ландау — Гинзбурга, если учитывать экранирование частиц нитрата калия металлическими частицами олова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Tanaka K., Kurihashi Y., Uda T., Daimon Y., Odagawa N., Hirose R., Hiranaga Y., Cho Y. Scanning nonlinear dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data storage // Japanese Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 47. No. 5R. P. 3311.
- 2. Acharya M., Mack S., Fernandez A., Kim J., Wang H., Eriguchi K., Meyers D., Gopalan V., Neaton J., Martin L. W. Searching for new ferroelectric materials using high-through put data bases: An experimental perspective on BiAlO₃ and BiInO₃ // Chemistry Materials. 2020. Vol. 32. No. 17. Pp. 7274–7283.
- 3. Pierangeli D., Ferraro M., Di Mei F., Di Domenico G., de Oliveira C. E. M., Agranat A. J., Del Re E. Super-crystals in composite ferroelectrics // Nature Communications. 2016. Vol. 7. P. 10674.
- 4. Milinskiy A. Yu., Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Egorova I. V., Sarnatskii V. M. Phase transitions in bulk and confined organic ferroelectric DIPAI // Results in Physics. 2020. Vol. 17. June. P. 103069.
- 5. Yan Z., Yang Y., Cai X. Preparation of a ferroelectric composite film metal-organic framework/PVDF // Journal of Polymer Research. 2020. Vol. 27. No. 12. P. 377.
- 6. **Chen A., Chernow F.** Nature of feroelectricity in KNO₃ // Physical Review. 1967. Vol. 154. No. 2. Pp. 493–505.
- 7. Scott J. F., Duiker H. M., Beale P. D., Pouligny B., Dimmler K., Parris M., Butler D., Eaton S. Properties of ceramic KNO, thin-film memories // Physica B. 1988. Vol. 150. No. 1–2. Pp. 160–167.
- 8. **Stukova E. V., Baryshnikov S. V.** Stabilization of the ferroelectric phase in $(KNO_3)_{1-x}$ - $(BaTiO_3)_x$ composites // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2. Part I. No. 5. Pp. 434–438.
- 9. **Набережнов А. А., Ванина П. Ю., Сысоева А. А., Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Hoser A.** Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 3. С. 439—442.
- 10. Милинский А. Ю., Барышников С. В., Стукова Е. В., Чарная Е. В., Чернечкин И. А., Ускова Н. И. Диэлектрические и тепловые свойства KNO_3 , внедренного в углеродные нанотрубки // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 6. С. 767—771.
- 11. **Deshpande V. V., Karkhanavala M. D., Rao U. R. K.** Phase transitions in potassium nitrate // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1974. Vol. 6. No. 6. Pp. 613–621.
- 12. **Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. J.** Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene // Applied Physics. 1987. Vol. 62. No. 8. Pp. 3339—3342.
 - 13. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики полупроводники. М.: Наука, 1976, 408 с.
 - **14. Фридкин В. М.** Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 464 с.

REFERENCES

- 1. **Tanaka K., Kurihashi Y., Uda T., et al.,** Scanning nonlinear dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data storage, Jap. J. Appl. Phys. 47 (5R) (2008) 3311.
- 2. Acharya M., Mack S., Fernandez A., et al., Searching for new ferroelectric materials using high-through put data bases: An experimental perspective on BiAlO₃ and BiInO₃, Chem. Mater. 32 (17) (2020) 7274–7283.
- 3. Pierangeli D., Ferraro M., Di Mei F., et al., Super-crystals in composite ferroelectrics, Nat. Commun. 7 (2016) 10674.
- 4. Milinskiy A. Yu., Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., et al., Phase transitions in bulk and confined organic ferroelectric DIPAI, Res. Phys. 17 (June) (2020) 103069.
- 5. Yan Z., Yang Y., Cai X., Preparation of a ferroelectric composite film metal-organic framework/PVDF, J. Polm. Res. 27 (12) (2020) 377.

- 4
 - 6. Chen A., Chernow F. Nature of ferroelectricity in KNO₃, Phys. Rev. 154 (2) (1967) 493–505.
- 7. Scott J. F., Duiker H. M., Beale P. D., et al., Properties of ceramic KNO₃ thin-film memories, Physica. B. 150 (1-2) (1988) 160-167.
- 8. **Stukova E. V., Baryshnikov S. V.,** Stabilization of the ferroelectric phase in $(KNO_3)_{1-x}$ - $(BaTiO_3)_x$ composites, Inorg. Mater. Appl. Res. 2-I (5) 434–438.
- 9. Naberezhnov A. A., Vanina P. Yu., Sysoeva A. A., et al., Effect of restricted geometry on the structure and phase transitions in potassium nitrate nanoparticles, Phys. Solid State. 60 (3) (2018) 442–446.
- 10. Milinskii A. Y., Baryshnikov S. V., Stukova E. V., et al., Dielectric and thermal properties of KNO, encapsulated in carbon nanotubes, Phys. Solid State. 63 (6) (2021) 872–876.
- 11. Deshpande V. V., Karkhanavala M. D., Rao U. R. K., Phase transitions in potassium nitrate, J. Therm. Anal. Calorim. 6 (6) (1974) 613–621.
- 12. **Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. J.,** Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, Appl. Phys. 62 (8) (1987) 3339–3342.
- 13. **Fridkin V. M.,** Ferroelectrics semiconductors (Translation from Russian), Consultants Bureau, New York, USA, 1980.
 - 14. Fridkin V. M., Photoferroelectrics, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МИЛИНСКИЙ Алексей Юрьевич — доктор физико-математических наук, доцент кафедры физического и математического образования Благовещенского государственного педагогического университета, г. Благовещенск, Россия.

675000, Россия, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104

a.milinskiy@mail.ru

ORCID: 0000-0001-7525-4396

БАРЫШНИКОВ Сергей Васильевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физического и математического образования Благовещенского государственного педагогического университета, г. Благовешенск, Россия.

675000, Россия, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104

104svbar2003@list.ru

ORCID: 0000-0002-3362-8975

СТУКОВА Елена Владимировна — доктор физико-математических наук, профессор, заведующая кафедрой физики Амурского государственного университета, г. Благовещенск, Россия.

675027, Россия, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21

lenast@bk.ru

ORCID: 0000-0002-7981-7456

THE AUTHORS

MILINSKIY Alexey Yu.

Blagoveshchensk State Pedagogical University 104, Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russia a.milinskiy@mail.ru

ORCID: 0000-0001-7525-4396

BARYSHNIKOV Sergey V.

Blagoveshchensk State Pedagogical University 104, Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russia svbar2003@list.ru

ORCID: 0000-0002-3362-8975

STUKOVA Elena V.

Amur State University 21 Ignatievskoe Ave., Blagoveshchensk, 675027, Russia lenast@bk.ru

ORCID: 0000-0002-7981-7456

Статья поступила в редакцию 24.03.2022. Одобрена после рецензирования 31.05.2022. Принята 31.05.2022.

Received 24.03.2022. Approved after reviewing 31.05.2022. Accepted 31.05.2022.