

УДК 538.97

М.С. Серегин<sup>1</sup>, А.А. Набережнов<sup>1,2</sup>,  
А.П. Шаганов<sup>2</sup>, А.А. Сысоева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В НАНОЧАСТИЦАХ НИТРАТА КАЛИЯ

Получены порошковые рентгеновские дифракционные спектры нитрата калия, внедренного в пористые матрицы (двухфазное боросиликатное стекло). Температурный диапазон регистрации спектров составлял 100 – 400 К. Проанализирован фазовый состав образцов при разных температурах и его зависимости от температурной обработки и способа заполнения матриц.

НИТРАТ КАЛИЯ, ПОРИСТОЕ СТЕКЛО, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФАЗА.

### Введение

В последние годы наноструктурированные материалы привлекают значительное внимание вследствие того, что их физические свойства существенно отличаются от физических свойств массивных материалов. Например, в ряде статей показано, что уменьшение размера частицы от микроскопического до мезо- и наноскопического масштабов приводит к изменению ряда характеристик материалов в ограниченной геометрии, таких как температура и тип фазового перехода (ФП) [1 – 4], диэлектрическая проницаемость [5] и др. Существуют различные методы приготовления ультрадиспергированных материалов и один из них – это введение различных химических соединений в искусственные или природные пористые матрицы, такие как пористые стекла, хризолитовые асбесты, цеолиты, опалы и прочие.

При нормальных условиях массивный нитрат калия ( $KNO_3$ ) не является сегнетоэлектриком и имеет орторомбическую структуру  $Pm\bar{c}n$  ( $\alpha$ -фаза, фаза II). При 403 К происходит реконструктивный фазовый пе-

реход в параэлектрическую тригональную фазу  $R\bar{3}m$  ( $\beta$ -фаза, фаза I). При охлаждении из  $\beta$ -фазы при температуре около 397 К нитрат калия переходит не в низкотемпературную  $\alpha$ -фазу, а в другую – тригональную фазу  $R3m$  ( $\gamma$ -фаза, фаза III), которая является сегнетоэлектрической и существует вплоть до 378 К. При дальнейшем охлаждении происходит возврат в низкотемпературную  $\alpha$ -фазу.

Несмотря на ряд своих недостатков (метастабильность сегнетофазы, растворимость в воде, присутствие ионов калия) нитрат калия рассматривался как перспективный материал для создания устройств сегнетоэлектрической памяти (FeRAM) [6]. Тонкие пленки  $KNO_3$  обладают рядом привлекательных для практического применения свойств: квадратные петли гистерезиса, низкий потенциал переключения (5 В) и малое время переключения (20 нс) [7]. Кроме того, они сохраняют сегнетоэлектрические свойства даже при комнатной температуре и ниже [8]. Авторами данной работы было показано, что именно поверхностные, а не размерные эффекты (в частности, поверх-

ностные электрические поля) приводят к стабилизации  $\gamma$ -фазы в тонких пленках при комнатной температуре и ниже.

Цель данной работы – выяснить влияние размерного эффекта на структуру и на область температурной стабильности сегнетофазы нитрата калия, внедренного в нанопоры стеклянных матриц. Кроме того, предполагалось установить влияние температурной предыстории образцов (нитрат калия внедрялся как из раствора, так и из расплава). Ранее в работе [9] указывалось, что подобное влияние следует учитывать.

#### Экспериментальные методы и объекты исследования

В качестве исходных матриц использовались пористые стекла, полученные травлением двухфазных боросиликатных стекол. Средний диаметр пор, определенный с помощью адсорбционной пороскопии и ртутной порометрии составил 7(2) нм. В дальнейшем для обозначения этих пористых стекол будет использоваться аббревиатура PG7. Пористость, определенная из разницы масс после травления, составляла 23 %. Из пористого стекла изготавливались тонкие прямоугольные пластины размером  $10,0 \times 10,0 \times 0,5$  мм. Нитрат калия  $KNO_3$  вводился в поры матриц из расплава и из насыщенного водного раствора. После этого пластины извлекались из расплава (раствора), очищались от массивного материала, перетирались в порошок, которым и заполнялись стеклянные капилляры для проведения измерений.

Для определения кристаллической структуры, соотношения фаз при различных температурах и размеров частиц использовалась рентгеновская порошковая дифракция. Размер наночастиц оценивался из уширения (по сравнению с массивным материалом) упругих пиков, возникающего ввиду размерного эффекта. Дифрактограмма для массивного материала регистрировалась только при комнатной температуре для получения инструментальной функции разрешения. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Supernova (OxfordDiffraction).

#### Результаты и их обсуждение

Для образцов, приготовленных из расплава, было проведено два температурных цикла измерений:

измерение при комнатной температуре (300 К), нагрев до 430 К (без измерений), затем измерения с шагом 10 – 20 град при охлаждении до 300 К;

измерения при нагреве от 300 до 400 К и охлаждении до 100 К с шагом 10–20 град.

Во всех случаях скорость нагрева (охлаждения) составляла 1 К/мин, непосредственно перед измерением температура стабилизировалась в течение 15 мин.

В целом результаты измерений для обоих циклов совпадают. При комнатной температуре кристаллическая структура соответствует сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазе;  $\alpha$ -фаза практически отсутствует: наблюдаются лишь небольшие ее следы, которые скорее всего связаны с наличием небольшой примеси массивного материала, кристаллизовавшегося в крупномасштабных дефектах поверхности образца или в микроскопических трещинах пластин стекла. Эти частицы массива трудно удалить при предварительной подготовке образца, и в процессе приготовления из стекол порошкового образца некоторое количество массивного материала остается. Следует также отметить, что при охлаждении наблюдается температурный интервал, в котором сосуществуют  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы.

На рис. 1 приведены для примера несколько дифрактограмм, полученных во втором цикле. Пунктирными линиями обозначены пики, по которым проводилась идентификация фаз.

Для образцов, приготовленных из насыщенного водного раствора, также было проведено два цикла измерений:

I – нагрев от комнатной температуры (300 К) до 400 К и охлаждение обратно до 300 К с шагом 50 град;

II – нагрев от 300 до 400 К и измерения при последующем охлаждении с шагом 10 – 20 град вплоть до 100 К (рис. 2).

Верхняя дифрактограмма I получена на исходном образце, не подвергнувшись никакой тепловой обработке. Хорошо видно

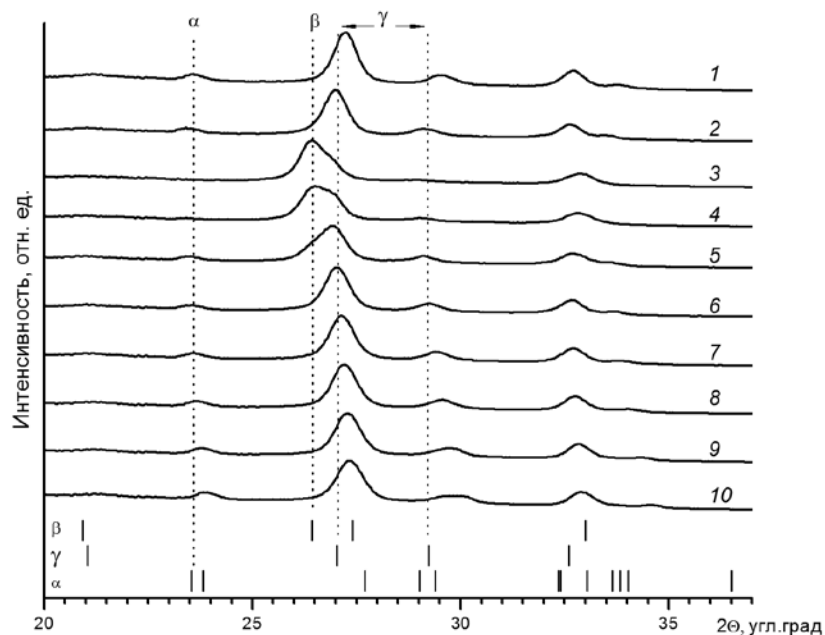


Рис. 1. Дифрактограммы нитрата калия, введенного из расплава в пористые (7 нм) стекла, полученные во втором температурном цикле: при нагреве от 300 до 400 К и последующем охлаждении образцов до 100 К. Температура измерения, К: 300 (1), 380 (2), 400 (3), 380 (4), 360 (5), 340 (6), 300 (7), 260 (8), 180 (9), 100 (10).

Вертикальные пунктиры – реперы положения пиков на спектрах, использованные для идентификации кристаллических фаз. Дополнительно внизу показаны положения брэгговских пиков, характерных для  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фаз

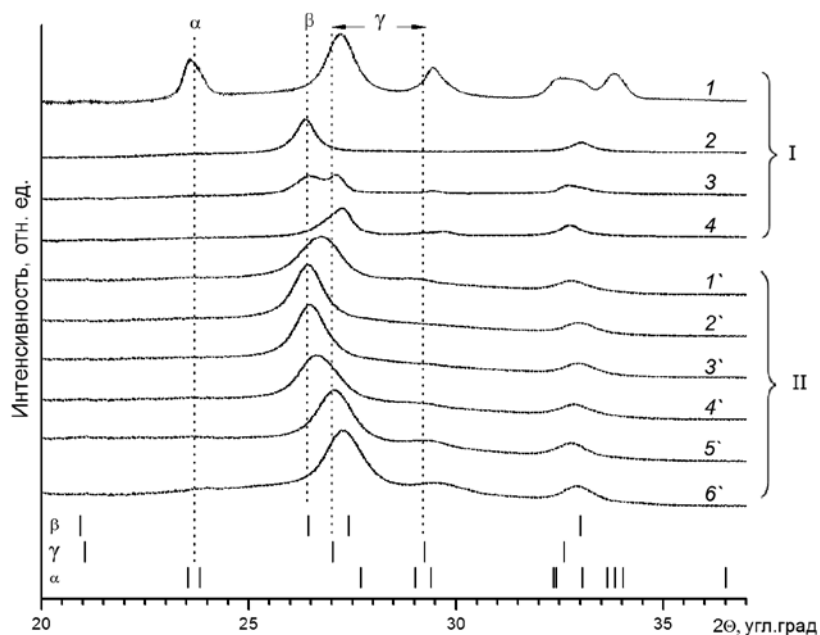


Рис. 2. Дифрактограммы нитрата калия, введенного из раствора в пористые (7 нм) стекла, полученные в первом (I) и втором (II) температурных циклах: I – нагрев от 300 до 400 К, затем охлаждение до 300 К; II – такой же нагрев, но охлаждение до 100 К. Температура измерения, К: 300 (1), 400 (2), 350 (3), 300 (4) (для цикла I); 375 (1'), 400 (2'), 375 (3'), 350 (4'), 300 (5'), 125 (6') (для цикла II)

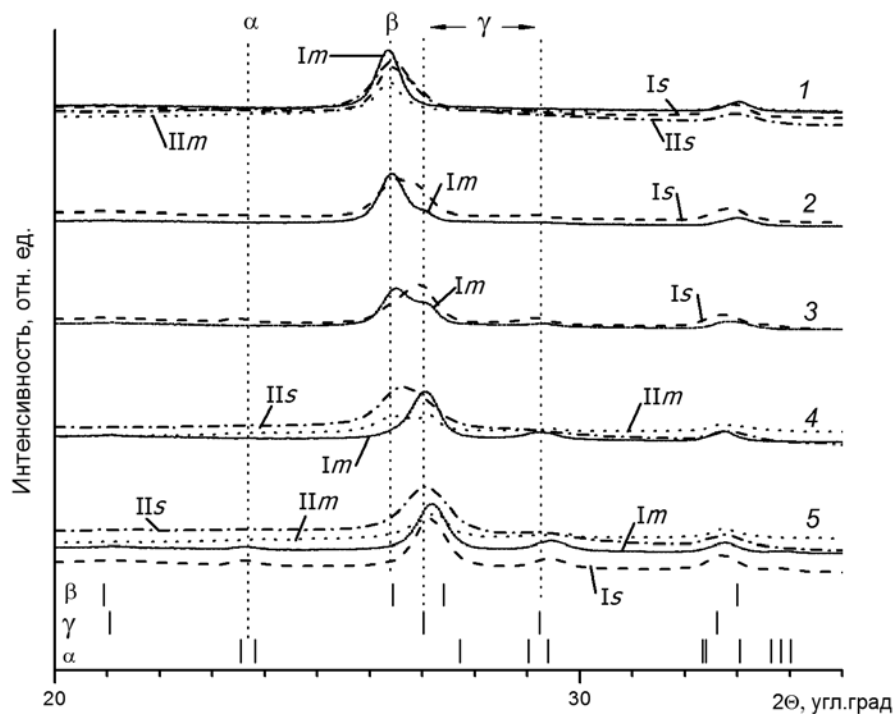


Рис. 3. Сравнение дифрактограмм нитрата калия, полученных при пяти температурах (1 – 5) для двух температурных циклов (I и II) и для образцов, полученных двумя способами введения нитрата калия в пористую матрицу: из расплава (*m*) и из раствора (*s*).  
Температура измерения, К: 400 (1), 380 (2), 360 (3), 350 (4), 300 (5)

присутствие пика, соответствующего параэлектрической  $\alpha$ -фазе, и двух интенсивных пиков, соответствующих сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазе. При нагреве до 400 К (дифрактограмма 2)  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы практически полностью переходят в высокотемпературную параэлектрическую  $\beta$ -фазу. При охлаждении наблюдается сосуществование  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз в широком температурном интервале (практически до комнатной температуры), однако  $\alpha$ -фаза уже не возникает.

Во втором цикле температурная эволюция структуры полностью повторяется, и  $\gamma$ -фаза остается стабильной вплоть до 125 К.

Самый важный результат заключается в отсутствии  $\alpha$ -фазы в образцах, подвергнутых нагреву до 400 К, по сравнению с исходными образцами, содержащими  $\alpha$ -фазу, хотя в обоих случаях измерения были проведены при одинаковой (комнатной) температуре. Очевидно, что первоначально образец должен быть переведен в  $\gamma$ -фазу либо при изготовлении (заполнение из рас-

плава), либо при последующем нагреве до формирования  $\beta$ -фазы и охлаждения.

На рис. 3 приведено сравнение результатов всех измерений, проведенных при одинаковых температурах. Интенсивности отмасштабированы для наглядности. Можно заметить, что соотношение фаз при температурах между 300 и 400 К, где во всех случаях наблюдаются только сегнетоэлектрическая и высокотемпературная фазы, неодинаково для различных циклов измерений и образцов.

### Заключение

В результате проведенного качественного анализа фазового состава нитрата калия, внедренного в пористые матрицы из стекла PG7, получены следующие результаты:

определен дифракционный размер наночастиц нитрата калия в PG7. Он составил 20 (2) нм, т. е. размер частиц значительно превышает средний диаметр пор;

переход  $\text{KNO}_3$  из  $\beta$ - в  $\gamma$ -фазу сильно



размывается, и наблюдается широкая область сосуществования обеих указанных фаз для PG7;

структура  $\text{KNO}_3$ , введенного из расплава в PG7, при комнатной температуре соответствует сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазе, в то

время как при введении из водного раствора структура соответствует параэлектрической  $\alpha$ -фазе для исходного образца. Если затем перевести материал в  $\gamma$ -фазу, то, как и для образцов из расплава, образцы не переходят в  $\alpha$ -фазу вплоть до температуры 100 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L. Phase transitions in finite-size ferroelectrics // *Ferroelectric Lett.* 1998. Vol. 1, pp. 131-193.
2. Li S., Eastman J.A., Li Z., Foster C.M., Newnham R.E., Cross L.E. Size effects in nanostructured ferroelectrics // *Phys. Lett. A.* 1996. Vol. 212, pp. 341-346.
3. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Andre G., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B. Magnetic ordering and phase transition in  $\text{MnO}$  embedded in a porous glass // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 86, pp. 5783-5786.
4. Sheng P., Cohen R.W., Schrieffer J.R. Melting transition of small molecular clusters // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1981. Vol. 14, L565.
5. Colla E.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A. Ferroelectric properties of nanosize KDP particles // *Solid State Commun.* 1997. Vol. 103, pp. 127-130.
6. Aydinol 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, 496210 (23 p.).
7. Araujo C., Scott J.F., Godfrey R.B., McMillan L. Analysis of switching transients in  $\text{KNO}_3$  ferroelectric memories // *Appl. Phys. Lett.* 1986. Vol. 48, P. 1439.
8. Scott J.F., Zhang Ming-Sheng, Bruce Godfrey R., Araujo C., McMillan L. Raman spectroscopy of submicron  $\text{KNO}_3$  films // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35, No. 8, pp. 4044-4051.
9. Schonwandt B.V., Jakobsen H.J. // Phase transitions in  $\text{KNO}_3$  studied by variable-temperature 15N magic-angle spinning NMR spectroscopy // *J. of Solid State Chem.* 1999. Vol. 145, pp. 10-14.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**СЕРЕГИН Максим Сергеевич** – лаборант Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
horanzon@gmail.com

**НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

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

**ШАГАНОВ Антон Павлович** – инженер кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
shaganovanton@gmail.com

**СЫСОЕВА Анна Августовна** – научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
annasysoeva07@mail.ru

---

#### *Seregin M.S., Naberezhnov A.A., Shaganov A.P., Sysoeva A.A. TEMPERATURE STABILITY OF FERROELECTRIC PHASE IN POTASSIUM NITRATE NANOPARTICLES.*

Powder X-ray diffraction spectra of potassium nitrate embedded into porous boron-silicate glasses have been obtained. The temperature range of spectra recording was 100 – 400 K. The phase ratio of samples at various temperatures and its relationship to temperature treatment and to the way of embedding material were analyzed.

POTASSIUM NITRATE, POROUS GLASS, X-RAY DIFFRACTION, FERROELECTRIC PHASE.

#### REFERENCES

1. **Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L.** Phase transitions in finite-size ferroelectrics // *Ferroelectric Lett.* 1998. Vol. 1, pp. 131-193.
2. **Li S., Eastman J.A., Li Z., Foster C.M., Newnham R.E., Cross L.E.** Size effects in nanostructured ferroelectrics // *Phys. Lett. A.* 1996. Vol. 212, pp. 341-346.
3. **Golosovsky I.V., Mirebeau I., Andre G., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B.** Magnetic ordering and phase transition in MnO embedded in a porous glass // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 86, pp. 5783-5786.
4. **Sheng P., Cohen R.W., Schrieffer J.R.** Melting transition of small molecular clusters // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1981. Vol. 14, L565.
5. **Colla E.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A.** Ferroelectrics properties of nanosize KDP particles // *Solid State Commun.* 1997. Vol. 103, pp. 127-130.
6. **Aydinol 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, 496210 (23 p.).
7. **Araujo C., Scott J.F., Godfrey R.B., McMillan L.** Analysis of switching transients in  $\text{KNO}_3$  ferroelectric memories // *Appl. Phys. Lett.* 1986. Vol. 48, P. 1439.
8. **Scott J.F., Zhang Ming-Sheng, Bruce Godfrey R., Araujo C., McMillan L.** Raman spectroscopy of submicron  $\text{KNO}_3$  films // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35, No. 8, pp. 4044-4051.
9. **Schonwandt B.V., Jakobsen H.J.** // Phase transitions in  $\text{KNO}_3$  studied by variable-temperature 15N magic-angle spinning NMR spectroscopy // *J. of Solid State Chem.* 1999. Vol. 145, pp. 10-14.

#### THE AUTHORS

**SEREGIN Maxim S.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia  
horanzon@gmail.com

**NABEREZHNOV Alexander A.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia  
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

**SHAGANOV Anton P.**

*St. Petersburg State Polytechnical University*  
29, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.  
shaganovanton@gmail.com

**SYSOEVA Anna A.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia  
annasysoeva07@mail.ru