



DOI: 10.5862/JPM.225.4

УДК: 537.226.33

А.Ю. Милинский, А.А. Антонов

Благовещенский государственный педагогический университет

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛИЯ–НИТРАТ АММОНИЯ

Изучены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ϵ и коэффициента третьей гармоники g_3 для нитрата калия и поликристаллических бинарных соединений $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$) в интервале температур 300 – 460 К. Обнаружено расширение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы нитрата калия при увеличении значения x . Предложена термодинамическая модель влияния нитрата аммония на температуру реконструктивного фазового перехода $\text{II} \rightarrow \text{I}$ в нитрате калия.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКИ.

Введение

Нитрат калия KNO_3 рассматривается как перспективный материал для создания энергонезависимой памяти [1]. Сегнетоэлектрическая фаза в этом соединении проявляется только при охлаждении и в узком температурном интервале. В работах [2 – 10] исследовалось влияние различных факторов на величину температурного интервала сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия. Так, например, исследовалось влияние ионов Na^+ , Rb^+ на сегнетоэлектрические свойства KNO_3 [2, 3]. Большое количество работ посвящено изучению размерных эффектов в нитрате калия [4 – 9]. Влияние ограниченной геометрии на формирование сегнетоэлектрической фазы KNO_3 наблюдалось в тонких пленках [4], пористых стеклах [5, 6] и матрицах МСМ-41 [7 – 9]. В работе [5], где проводились исследования KNO_3 в пористых стеклах методом дифференциальной сканирующей калориметрии, было обнаружено расширение области существования сегнетофазы III от 15 К в объемном образце до значений температуры около 20 и 37 К для образцов с размерами частиц 160 и 23 нм, соответственно. В последнее время проводятся исследования сегнетоэлектрического состояния в композитах на основе нитрата калия

и перовскитоподобных сегнетоэлектриков [10]. Существенно, что во всех вышеуказанных работах сообщалось о расширении области существования сегнетоэлектрической фазы относительно таковой для чистого нитрата калия.

Данная работа посвящена исследованию линейных и нелинейных диэлектрических свойств поликристаллических бинарных композитов системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$) в температурном интервале 300 – 460 К по сравнению с аналогичными свойствами чистого нитрата калия.

Образцы и методика эксперимента

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру и пространственную группу $Pm\bar{c}n$ (фаза II) [11]. При нагреве образца до температуры 401 К происходит фазовый переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$. При охлаждении из высокотемпературной фазы I при 397 К может наблюдаться переход в фазу III с пространственной симметрией $R3m$. При более низких температурах происходит переход из фазы III в стабильную при комнатной температуре фазу II. Фаза III является сег-

нетоэлектрической и наблюдается только в том случае, если охлаждение производится после предварительного нагрева до температуры не ниже 453 К. Переходы между фазами II и I или III являются реконструктивными, т. е. их симметрии не подчиняются соотношению группа-подгруппа. Нитрат калия — это несобственный сегнетоэлектрик. В фазе III он обладает спонтанной поляризацией, направленной вдоль оси c . При температуре 390 К модуль вектора поляризации $P_s = 8 - 10$ мкКл/см² [11]. Было обнаружено, что температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния в KNO_3 зависит от тепловой предистории, скорости охлаждения [12, 13], и при предварительном прогреве образца до 470 К этот интервал для первого цикла нагрев-охлаждение составляет около 24 К.

Нитрат аммония в исследуемом интервале температур может находиться в пяти различных фазах [14]. От комнатной температуры до 305 К стабильна орторомбическая фаза с пространственной группой $Pm\bar{m}n$. В интервале температур 305 – 357 К орторомбическая структура обладает пространственной группой $Pnma$. При дальнейшем нагреве от 357 до 443 К стабильна тетрагональная фаза с пространственной группой $P421m$. Выше 443 К нитрат аммония обладает кубической структурой и пространственной группой $Pm\bar{3}m$.

Фазовый состав смеси нитратов калия и аммония исследовался в работах [15, 16]. Твердые растворы нитрата аммония в нитрате калия формируются только при значениях температуры ниже 298 К. При более высокой температуре присутствует большое количество другой фазы, которая представляет собой твердый раствор нитрата аммония в метастабильной фазе III нитрата калия. Согласно данным работ [15, 16], смесь нитратов калия и аммония в исследуемых концентрациях образует твердые растворы с сохранением кристаллической структуры нитрата калия. Нитрат аммония встраивается в кристаллическую решетку KNO_3 . Можно предположить, что примесь малых количеств нитрата аммония должна вызывать в кристаллах нитрата калия локаль-

ные искажения, приводящие к изменению диэлектрических свойств и сдвигу фазовых переходов. Диэлектрические свойства системы $KNO_3-NH_4NO_3$, насколько нам известно, ранее не изучались.

Образцы кристаллических бинарных соединений $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$) готовились выпариванием из водного раствора: исходные вещества в соответствующих пропорциях тщательно перемешивались в дистиллированной воде и полученный раствор выпаривался при температуре 400 – 405 К. Из полученных порошков при давлении 600 – 700 МПа прессовались поликристаллические образцы в виде таблеток диаметром 1 см и толщиной 1,2 мм. Для сравнения использовались поликристаллические образцы KNO_3 тех же размеров.

Для измерения диэлектрической проницаемости применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25 на частоте 1 МГц. Для создания электродов применялась индиевогаллиевая паста. Измерения проводились при скоростях нагрева и охлаждения около 2 К/мин, в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в KNO_3 . Температура фиксировалась электронным термометром Center 340 с хромель-алюмелевой термопарой. Температурная стабилизация была не хуже 0,2 К. Для удаления адсорбированной воды образцы в течение 30 мин прогревались при температуре 380 К. Погрешность определения диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники не превышала 5 %.

Установка для температурных исследований амплитуды высших гармоник включала в себя синусоидальный генератор с рабочей частотой 2 кГц. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналогоцифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab.

При высоких электрических полях связь между поляризацией и электрическим полем описывается степенным рядом по степеням E :

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \varepsilon_4 E^4 + \varepsilon_5 E^5 + \dots), \quad (1)$$

где коэффициент ε_1 – линейная диэлектрическая проницаемость, ε_i – диэлектрические проницаемости i -го порядка.

В случае сегнетоэлектрических материалов нелинейными членами нельзя пренебрегать даже в относительно низких электрических полях.

Вследствие нелинейной зависимости (1), при приложении к образцу электрического поля, изменяющегося по закону $E = E_0 \cos(\omega t)$, в токе через резистор будут присутствовать и высшие гармоники с частотами 2ω , 3ω , ..., амплитуды которых определяются значениями ε_2 , ε_3 , ..., соответственно.

В настоящей работе исследовались нелинейные свойства как KNO_3 , так и поликристаллических бинарных композитных соединений $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$) методом генерации третьей гармоники. В качестве величины, характеризующей интенсивность генерации

гармоники, использовалось отношение амплитуды третьей гармоники к амплитуде подаваемого на образец напряжения – коэффициент третьей гармоники g_3 . Напряженность поля на образце составляла 1,2 кВ/см.

Экспериментальные результаты

Результаты температурных исследований диэлектрической проницаемости ε для чистого нитрата калия представлены на рис. 1. В процессе нагрева при температуре около 401 К наблюдается резкое возрастание диэлектрической проницаемости, соответствующее фазовому переходу $\text{II} \rightarrow \text{I}$. При охлаждении фазовый переход $\text{I} \rightarrow \text{III}$ начинается при более низкой температуре (около 397 К) и характеризуется дополнительной ступенькой на зависимости $\varepsilon(T)$, что хорошо согласуется с литературными данными [11]. Кривые $\varepsilon(T)$, полученные при нагреве и охлаждении, смыкаются при температуре около 373 К, что свидетельствует об окончании фазового перехода $\text{III} \rightarrow \text{II}$ из сегнетоэлектрической в парафазу. Электропроводность нитрата калия

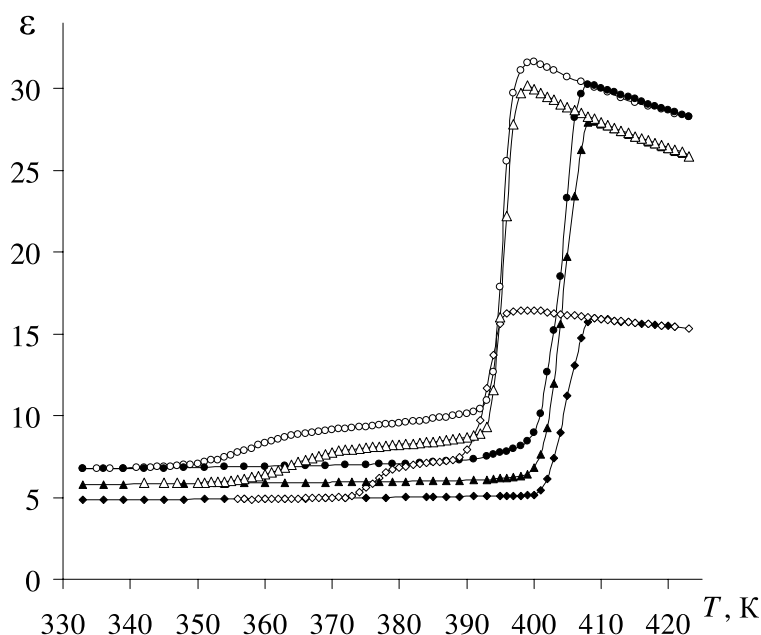


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости объемного KNO_3 (ромбы) и поликристаллической системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ с $x = 0,025$ (треугольники) и $0,035$ (круги).

Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению

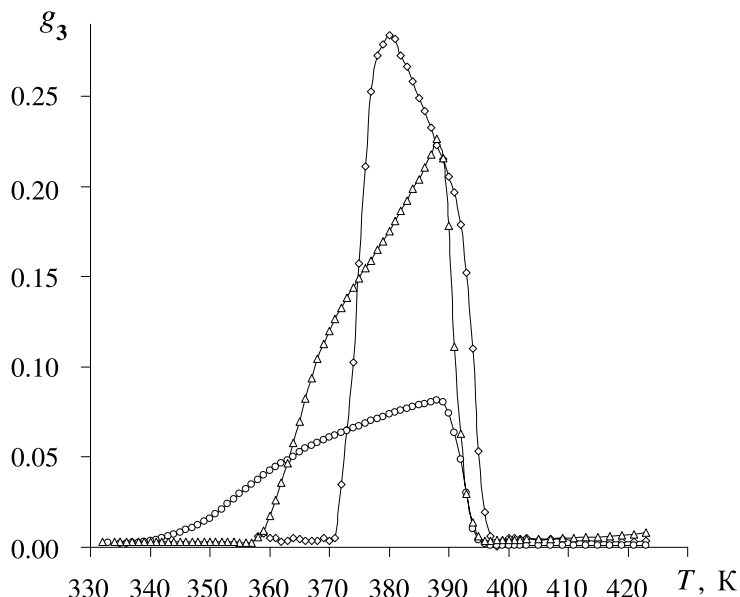


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для объемного KNO_3 (ромбы) и поликристаллической системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ с $x = 0,025$ (треугольники) и $0,035$ (круги). Кривые $g_3(T)$ получены в режиме охлаждения

слабо зависела от температуры и имела величину порядка 10^{-7} (Ом·см) $^{-1}$.

Для бинарной системы температурные зависимости диэлектрической проницаемости имеют существенно другой вид. При добавлении соединения NH_4NO_3 наблюдается рост диэлектрической проницаемости и изменение значений температуры фазовых переходов при нагреве и охлаждении. На рис. 2 в качестве примера показаны кривые $\varepsilon(T)$ для системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035$). По мере увеличения содержания NH_4NO_3 происходит снижение значения температуры, при которой смыкаются кривые $\varepsilon(T)$, полученные в режимах нагрева и охлаждения. Электропроводность $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ возрастала при увеличении NH_4NO_3 и при $x = 0,100$ составляла порядка 10^{-5} (Ом·см) $^{-1}$.

Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники g_3 для KNO_3 и бинарной системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035$) представлены на рис. 2. Для KNO_3 в режиме охлаждения при температуре около 397 К начинается аномальный рост коэффициента g_3 , соответствующий

фазовому переходу I \rightarrow III. При дальнейшем охлаждении до 373 К аномалия коэффициента g_3 исчезает. Для бинарных систем температурный интервал, в котором наблюдалась аномалия коэффициента g_3 , расширялся при увеличении значения x . Температура исчезновения аномалии коэффициента g_3 при охлаждении соответствует ее значению, при котором смыкаются кривые диэлектрической проницаемости, полученные при нагреве и охлаждении. В процессе нагрева не наблюдалось каких-либо аномалий на зависимости $g_3(T)$. Для составов $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,050, 0,100$) аномалия коэффициента третьей гармоники g_3 при охлаждении не исчезала вплоть до комнатной температуры.

Обсуждение результатов

Выбор методов нелинейной диэлектрической спектроскопии, и в том числе генерации третьей гармоники, для изучения сегнетоэлектрических материалов обусловлен эффектом возрастания нелинейности вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода [17]. Из уравнения (1) следует, что

диэлектрическая проницаемость третьего порядка может быть записана следующим образом [17]:

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{12} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial P^2} \chi, \quad (2)$$

где χ – линейная восприимчивость.

Выражение для ε_3 было впервые представлено в статье [17] и получено на основе разложения Ландау для собственных сегнетоэлектриков, имеющих фазовый переход второго или первого рода. Однако KNO_3 является несобственным сегнетоэлектриком, и для него соотношения, выведенные в работе [17], не справедливы. В несобственных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация появляется в результате нелинейного взаимодействия с первичным параметром порядка, и линейная диэлектрическая восприимчивость испытывает только скачкообразное изменение [18]. Для такого случая в работе [8] было предложено выражение для нелинейной проницаемости ε_3 :

$$\varepsilon_3 = -b\chi^4 + 18b^2 P_s^2 \chi^5. \quad (3)$$

Из этого выражения можно видеть, что проницаемость третьего порядка значительно возрастает в полярной фазе за счет возникновения спонтанной поляризации. Отметим, что в отличие от случая собственных сегнетоэлектриков, значение ε_3 не возрастает в парафазе при приближении к температуре перехода, так как поведение величины χ не подчиняется закону Кюри. Таким образом, анализ температурной зависимости генерации третьей гармоники является прямым методом регистрации сегнетоэлектрического состояния.

Согласно данным по коэффициенту третьей гармоники (см. рис. 2), сегнетоэлектрическая фаза в объемном нитрате калия возникает только при охлаждении, что соответствует известным данным [11, 12]. Температурный интервал ее существования составляет примерно 24 К. Это согласуется с наличием второй ступеньки на температурной зависимости линейной диэлектрической проницаемости при охлаждении (см. рис. 1).

Состояние поляризации в бинарной системе с нитратом аммония существует в

значительно более широком интервале температур, сохраняясь при охлаждении примерно до значений температуры 355 и 340 К для составов $(\text{KNO}_3)_{0,975}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,025}$ и $(\text{KNO}_3)_{0,965}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,035}$, соответственно.

Что касается композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,050, 0,100$), то сегнетоэлектрическое состояние в них не исчезает вплоть до комнатной температуры. Этому результату также соответствуют данные по температурной зависимости диэлектрической проницаемости. При этом значения температуры фазовых переходов как для линейной, так и нелинейной диэлектрических проницаемостей достаточно хорошо согласуются друг с другом.

Как следует из кривых $\varepsilon(T)$ для бинарной системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$), происходит сдвиг температуры фазового перехода из фазы II в фазу I в область более высокой температуры при увеличении содержания нитрата аммония. Поскольку фазовый переход при нагревании размыт (в связи с поликристаллической структурой образцов), температура перехода T_C из фазы II в фазу I определялась по положению максимума на зависимости $d\varepsilon/dT$. На рис. 3 показана зависимость температуры T_C для бинарной системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$) от значения x . Видно, что температура перехода T_C растет при увеличении содержания NH_4NO_3 . Этот результат согласуется с фазовой диаграммой для бинарной системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ [15].

Рассмотрим термодинамическую модель, учитывающую влияние поверхностного натяжения на реконструктивный фазовый переход. Проанализируем идеализированный случай, когда поликристаллический образец состоит из сферических частиц радиусом R . Обозначим свободную энергию Гиббса в низкотемпературной фазе II как F_2 , а в высокотемпературной I – как F_1 . Поскольку масса частицы остается постоянной в процессе фазового перехода, свободная энергия Гиббса в определенных областях температуры и давления, расположенных выше и ниже перехода, будут равны друг другу. Для малых частиц свободная энергия должна также включать поверхностную со-

ставляющую. Тогда для энергии F_1 частицы при температуре T можно записать:

$$F_1 = H_1 - TS_1 + \sigma_1 W_1, \quad (4)$$

где H_1 , S_1 – энтальпия и энтропия, соответственно; σ_1 – поверхностное натяжение; W_1 – площадь поверхности (все величины для сферической частицы).

Очевидно, что для рассматриваемой частицы $W_1 = 4\pi R_1^2$. Свободная энергия F_2 определяется аналогичным соотношением. При температуре фазового перехода T_C справедливо равенство $F_1 = F_2$; тогда получим, что

$$H_2 - H_1 - T_C(S_2 - S_1) + \sigma_2 W_2 - \sigma_1 W_1 = 0. \quad (5)$$

Принимая во внимание те факты, что

$$S_2 - S_1 = (H_2 - H_1) / T_C$$

(T_C – температура фазового перехода в чистом образце),

$$H_2 - H_1 = Lm$$

(L – скрытая теплота фазового перехода, m – масса частицы) и

$$R_2 / R_1 = (\rho_1 / \rho_2)^{1/3},$$

получим, что температура фазового перехода для сферической частицы может смещаться на величину

$$\Delta T = T_C^p - T_C$$

и следует равенству

$$\frac{\Delta T}{T_C^p} = 3 \frac{\sigma_1 - \sigma_2 \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{2/3}}{L \rho_1 R_1}. \quad (6)$$

Полученное соотношение свидетельствует о том, что знак и значение ΔT зависят от величин поверхностного натяжения ниже и выше фазового перехода. К сожалению, мы не располагаем достаточным количеством экспериментальных данных, относящихся к поверхностному натяжению для нитрата калия и поликристаллических бинарных композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$). Тем не менее, в рамках разработанной модели можно заключить, что поверхностное натяжение в фазе I для бинарных смесей меньше, чем в фазе II, а также, что разница между поверхностным натяжением в фазах I и II растет с увеличением значения x . Следует отметить, что соотношение, подобное (6), можно получить также для сдвига температуры плавления небольших сферических частиц (см, например, работы [19, 20]).

Заключение

В настоящей работе проведены температурные исследования диэлектрической

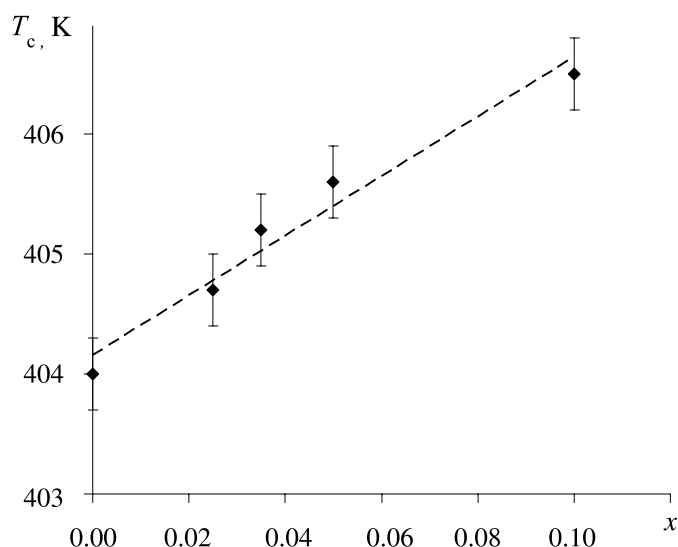


Рис. 3. Зависимость температуры перехода T_C из фазы II в фазу I для системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ от значения x (нулевая точка соответствует чистому нитрату калия)

проницаемости ϵ и коэффициента третьей гармоники g_3 для нитрата калия и поликристаллической бинарной системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$). Обнаружено расширение области существования сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия в составе $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ при увеличении значения x . Для значений $x = 0,050, 0,100$ сегнетоэлектрическое со-

стояние сохраняется при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Показано, что температура перехода T_C из фазы II в фазу I растет с увеличением значения x . Предложена термодинамическая модель, учитывающая влияние поверхностного натяжения сферических частиц исследованного поликристаллического композитного соединения на температуру его фазового перехода T_C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Scott J.F.** Ferroelectric Memories. Berlin: Springer Series in Advanced Microelectronics. 2000. Vol. 3. Iss. 26. 248 p.
- [2] **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.
- [3] **Kawabe U., Yanagi T., Sawada S.** Dielectric and X-ray studies of KNO_3 -series mixed crystal // J. Phys. Soc. Japan. 1965. Vol. 20. No. 11. Pp. 2059–2073.
- [4] **Scott J.F., Duiker H.M., Beale P.D., et al.** Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories // Physica B. 1988. Vol. 150. No. 1–2. Pp. 160–167.
- [5] **Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., et al.** Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. Vol. 353. No. 47–51. Pp. 4457–4461.
- [6] **Sieradzki A., Komar J., Rysiakiewicz-Pasek E., et al.** Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses // Ferroelectrics. 2010. Vol. 402. No. 1. Pp. 60–65.
- [7] **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.
- [8] **Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю. и др.** Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 // ФТТ. 2012. Т. 54. № 3. С. 594–599.
- [9] **Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Патрушев Ю.В.** Диэлектрические свойства нанопористой матрицы МСМ-41, заполненной сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // ФТТ. 2013. Т. 55. № 12. С. 2439–2443.
- [10] **Стукова Е.В.** Взаимное влияние компонентов в сегнетоэлектрических композитах // Известия РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 8. С. 11221–11223.
- [11] **Chen A., Chernow F.** Nature of ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. No. 2. Pp. 493–505.
- [12] **Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., Rao U.R.K.** Phase transitions in potassium nitrate // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1967. Vol. 6. No. 6. Pp. 613–621.
- [13] **Nimmo J.K., Lucas B.W.** The crystal structures of γ - and β - KNO_3 and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ phase transformations // Acta Cryst. 1976. Vol. 32. No. 7. Pp. 1968–1971.
- [14] **Shinnaka Y.J.** X-ray study on the molecular rotation in cubic ammonium nitrate // Phys. Soc. Jpn. 1959. Vol. 14. No. 7. Pp. 1073–1083.
- [15] **Chien W.M., Chandra D., Helmy A.K., et al.** Experimental determination of NH_4NO_3 - KNO_3 binary phase diagram // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2005. Vol. 26. No. 2. Pp. 115–123.
- [16] **Coates R.V., Crewe J.M.** Solid solutions in the system ammonium nitrate–potassium nitrate // Nature. 1961. Vol. 190. Pp. 1190–1191.
- [17] **Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y.** Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. No. 8. Pp. 3339–3342.
- [18] **Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.** Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 245 с.
- [19] **Caupin F.** Melting and freezing of embedded nanoclusters // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 184108.
- [20] **Reiss H., Mirabel P., Whetten R.L.** Capillarity theory for the ‘coexistence’ of liquid and solid clusters // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. No. 26. Pp. 7241–7246.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МИЛИНСКИЙ Алексей Юрьевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета. 675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104 a.milinskiy@mail.ru

АНТОНОВ Антон Анатольевич — аспирант кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета.

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104

piligrim.a3@gmail.com

Milinskiy A.Yu., Antonov A.A. DIELECTRIC PROPERTIES OF POTASSIUM NITRATE-AMMONIUM NITRATE SYSTEM.

Potassium nitrate has a rectangular hysteresis loop and is thought to be a promising material for non-volatile ferroelectric memory. However, its polar phase is observed in a narrow temperature range. This paper deals with an effect of ammonium nitrate NH_4NO_3 on the dielectric properties of potassium nitrate. Thermal dependencies of the linear dielectric permittivity ϵ and the third-harmonic coefficient g_3 for potassium nitrate and polycrystalline binary $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ system ($x = 0.025, 0.035, 0.050, 0.100$) in the temperature range between 300 and 460 K have been investigated. A temperature range extension of the ferroelectric phase with increasing the x value was revealed. The ferroelectric phase was retained in the $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ composites ($x = 0.050, 0.100$) down to room temperature. A thermodynamic model for the ammonium-nitrate effect on the temperature of reconstructive phase transition $\text{II} \rightarrow \text{I}$ in potassium nitrate was suggested.

FERROELECTRIC, DIELECTRIC PERMITTIVITY, PHASE TRANSITION, THIRD-HARMONIC COEFFICIENT.

REFERENCES

- [1] **J.F. Scott**, Ferroelectric Memories. Berlin: Springer Series in Advanced Microelectronics. 3(26) (2000).
- [2] **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.
- [3] **U. Kawabe, T. Yanagi, S. Sawada**, Dielectric and X-ray studies of KNO_3 -series mixed crystal, J. Phys. Soc. Japan. 20(11) (1965) 2059–2073.
- [4] **J.F. Scott, H.M. Duiker, P.D. Beale, et al.**, Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories, Physica B. 150(1–2) (1988) 160–167.
- [5] **R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, et al.**, Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, Journal of Non-Crystalline Solids. 353(47–51) (2007) 4457–4461.
- [6] **A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al.**, Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, Ferroelectrics. 402 (1) (2010) 60–65.
- [7] **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.
- [8] **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.
- [9] **S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Patrushev Yu.V.**, Dielectric properties of the nanoporous MCM-41 matrix filled with the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ferroelectric, Physics of the Solid State. 55(12) (2013) 2439–2443.
- [10] **E.V. Stukova**, Mutual influence of components in ferroelectric composites, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 77(8) (2013) 11221–11223.
- [11] **A. Chen, F. Chernow**, Nature of ferroelectricity in KNO_3 , Phys. Rev. 154(2) (1967) 493–505.
- [12] **V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao**, Phase transitions in potassium nitrate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 6(6) (1967) 613–621.
- [13] **J.K. Nimmo, B.W. Lucas**, The crystal structures of γ - and β - KNO_3 and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ phase transformations, Acta Cryst. 32(7) (1976) 1968–1971.
- [14] **Y.J. Shinnaka**, X-ray study on the molecular rotation in cubic ammonium nitrate, Phys. Soc. Jpn. 14(7) (1959) 1073–1083.
- [15] **W.M. Chien, D. Chandra, A.K. Helmy, et al.**, Experimental determination of NH_4NO_3 - KNO_3 binary phase diagram, Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 26(2) (2005) 115–123.
- [16] **R.V. Coates, J.M. Crewe**, Solid solutions in the system ammonium nitrate–potassium nitrate, Nature. 190 (1961) 1190–1191.
- [17] **S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada**, Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, J. Appl. Phys. 62(8) (1987) 3339–3342.
- [18] **Yu.A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov**, Fazovye perekhody i simmetriya kristallov [Phase transitions and symmetry of crystals], Nauka,



Moscow, 1984.

[19] **F. Caupin**, Melting and freezing of embedded nanoclusters, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 184108.

[20] **H. Reiss, P. Mirabel, R.L. Whetten**, Capillarity theory for the ‘coexistence’ of liquid and solid clusters, *J. Phys. Chem.* 92(26) (1988) 7241–7246.

THE AUTHORS

MILINSKIY Alexey Yu.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation
a.milinskiy@mail.ru

ANTONOV Anton A.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation
piligrim.a3@gmail.com