

УДК 537.226

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛЯРНОГО СОСТОЯНИЯ KNO_3 В КОМПОЗИТАХ $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$

© 2024 г. А. В. Павлов¹, Е. В. Стукова^{1, *}, С. В. Барышников²

¹Амурский государственный университет, Игнатьевское ш., 21, Благовещенск, Амурская обл., 675028 Россия

²Благовещенский государственный педагогический университет, Россия, ул. Ленина, 104, Благовещенск, Амурская обл., 675004 Россия

*e-mail: lenast@bk.ru

Поступила в редакцию 21.04.2024 г.

После доработки 15.08.2024 г.

Принята к публикации 08.09.2024 г.

Приводятся результаты диэлектрических исследований сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ с целью выявления влияния оксида церия на стабильность полярного состояния нитрата калия. Показано, что увеличение доли CeO_2 до $0.25 < x < 0.35$ в составе композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ приводит к временной стабилизации сегнетоэлектрического состояния. Основным механизмом взаимодействия оксидов металлов с нитратами является образование двойного электрического слоя на границе раздела частиц за счет различных энергий адсорбции отрицательных и положительных ионов.

Ключевые слова: композит, сегнетоэлектрик, диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация

DOI: 10.31857/S0002337X24070118, **EDN:** LQSKTY

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические кристаллические материалы, у которых возникает в установленном интервале температур самопроизвольная спонтанная поляризация, называются сегнетоэлектриками. Для сегнетоэлектриков поляризация изменяется под влиянием различных факторов: температуры, деформации, приложенного электрического поля. Благодаря своим физическим свойствам сегнетоэлектрики широко применяются в различных областях электроники как конденсаторы и ячейки памяти, преобразователи и исполнительные механизмы. Сегнетоэлектрические материалы используются для создания элементов энергонезависимой памяти (Ferroelectric Random Access Memory – FRAM) [1].

Нитрат калия (KNO_3) известен как сегнетоэлектрик, обладающий прямоугольной петлей гистерезиса. Однако спонтанная по-

ляризация у нитрата калия существует только в температурном интервале 397–373 К и обнаруживается только в процессе охлаждения. Это обстоятельство делает невозможным его применение в устройствах памяти. Таким образом, возникает актуальная задача поиска таких условий, благодаря которым полярное состояние в KNO_3 останется стабильным до температуры порядка 280 К. В ряде работ [2–5] сообщалось о расширении температурной области существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия методом создания композитных материалов и твердых растворов. Так, в [2] описывается расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрического состояния для композитов на основе нитрата калия с внедренными частицами титаната бария, расширение области существования сегнетоэлектрического состояния описывается также в [3] для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$. В то же время в [6]

обнаружено, что добавление нитрата цезия к нитрату калия приводит к сужению температурного интервала сегнетоэлектрического состояния. В [7] были исследованы диэлектрические свойства композитов на основе нитрата калия с внедрением частиц нитрата рубидия и приведены температурные зависимости амплитуды третьей гармоники, диэлектрической проницаемости и сигнала дифференциального термического анализа для разных составов. Обнаружено, что при увеличении доли RbNO_3 в композите возникают дополнительные фазовые переходы, а также наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники сегнетоэлектрического композита $[\text{KNO}_3]_{1-x}/[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]_x$ с x от 0.02 до 0.20 об. долей в сравнении с чистым KNO_3 представлены в [8]. Показано, что добавление $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ приводит к расширению сегнетоэлектрической фазы нитрата калия при охлаждении до комнатной температуры. Сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия в $(\text{KNO}_3)_{0.98}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0.02}$ может возникать не только при охлаждении, но и при нагревании.

Для нанокompозита на основе пористой керамики титаната бария BaTiO_3 с внедренным нитратом калия KNO_3 обнаружена стабилизация сегнетоэлектрического состояния при комнатной температуре [9]. Стабилизация полярной фазы KNO_3 объясняется наличием значительных электрических полей в порах керамики.

Цель настоящей работы — диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ для выявления влияния оксида церия на стабильность полярного состояния нитрата калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристалл нитрата калия при комнатной температуре обладает ромбической структурой, которую принято обозначать фаза II [10]. При нагревании KNO_3 около $T_1 = 401\text{K}$ происходит фазовый переход в фазу I с тригональной структурой. Если кристалл был

прогрет выше $T = 450\text{K}$, то при охлаждении в районе $T_2 = 397\text{K}$ он переходит не в фазу II, а в промежуточную фазу III, которая является сегнетоэлектрической с тригональной симметрией и спонтанной поляризацией вдоль оси c . И лишь при температуре T_3 происходит возврат в фазу II. Температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния составляет $T_2 - T_3 \approx 24\text{K}$. При дальнейших циклах нагрев—охлаждение этот интервал может расширяться за счет понижения температуры перехода между фазами III и II на несколько градусов [11]. Величина спонтанной поляризации при температуре 393K составляет $8\text{--}10\text{ мкКл/см}^2$ [12].

Оксид церия CeO_2 имеет кубическую решетку с относительно большим межатомным расстоянием ($a = 5.411\text{ \AA}$), что облегчает кислородную диффузию в его кристаллической структуре, является диэлектриком с запрещенной зоной $3\text{--}3.6\text{ эВ}$ и диэлектрической проницаемостью $\epsilon' = 23\text{--}28$ [13]. При высоких температурах за счет вакансий по кислороду оксид церия обладает ионной проводимостью.

Для создания композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ использовались химически чистые KNO_3 и CeO_2 (x — об. доли). В настоящей работе использовались порошки нитрата калия и оксида церия со средним размером частиц $1\text{--}3\text{ мкм}$. Смеси порошков KNO_3 и CeO_2 , взятые в необходимых пропорциях, тщательно перемешивались и использовались для получения композитов. Образцы в форме цилиндра с диаметром 10 и высотой 1.5 мм получали прессованием при давлении 800 МПа.

Комплексная диэлектрическая проницаемость измерялась при помощи цифрового измерителя иммитанса E7-25, работающего в частотном диапазоне $20\text{--}10^6\text{ Гц}$ с рабочим напряжением 0.7 В. На образцы композита наносилась в качестве электродов In-Ga -паста. Измерение температуры проводилось с точностью 0.1 К при помощи электронного термометра TC-6621, оснащенного хромель-алюмелевой термопарой. Исследования проводились в интервале от комнатной температуры до 450 К в режиме “нагрев

с последующим охлаждением” со скоростью 1К/мин. Наличие сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия регистрировалось методом нелинейной диэлектрической спектроскопии при подаче на образец электрического поля с частотой 2 кГц и напряженностью ~ 30 В/мм. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра. В процессе эксперимента записывались значения амплитуды третьей гармоники ($\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{\omega}$), которая пропорциональна величине спонтанной поляризации [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как показали исследования зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники ($\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{\omega}$) от температуры сегнетоэлектрическая фаза в нитрате калия возникает в процессе охлаждения при температуре 395 К и существует вплоть до 377 К (рис. 1).

Для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ с разным содержанием CeO_2 были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники. Зависимости $\epsilon'(x)$ и $\gamma_{3\omega}(x)$ в полярной фазе (при температуре 388 К) показаны на рис. 2. Из графиков следует, что увеличение доли оксида

церия в композите приводит к увеличению эффективной диэлектрической проницаемости и расширению температурного интервала, в границах которого наблюдается полярное состояние KNO_3 в композите, по сравнению с чистым нитратом калия (см. рис. 1).

Из графика следует, что зависимости $\epsilon'(x)$ и $\gamma_{3\omega}(x)$ имеют максимумы в районе $x \approx 0.03$ – 0.05 . При $x > 0.45$ коэффициент третьей гармоники уменьшается до значений $\gamma_{3\omega} < 0.01$, что может свидетельствовать о значительном уменьшении спонтанной поляризации [15]. В интервале $0.25 < x < 0.35$ возникновение полярного состояния наблюдается как при нагревании, так и при охлаждении образца (рис. 3). Для образца с $x \approx 0.03$ сегнетоэлектрическое состояние при нагреве сохраняется в течение суток после последнего прогрева. На вставке к рис. 3 показана зависимость максимальных значений амплитуды третьей гармоники при нагревании от времени выдержки. Для образца с $x \geq 0.4$ сегнетоэлектрическое состояние наблюдается только при охлаждении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты исследования диэлектрических свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ сводятся к следующему. Увеличение доли CeO_2 до $0.25 < x < 0.35$ в со-

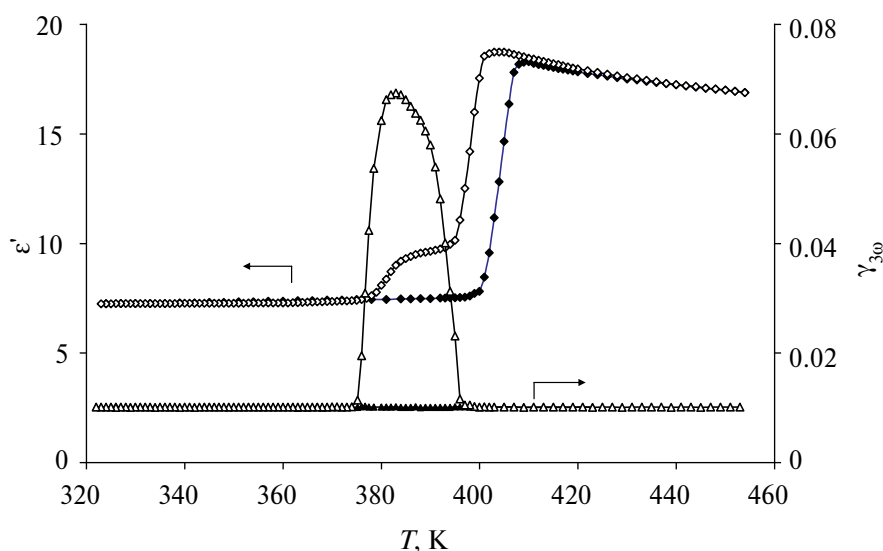


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ KNO_3 (темные точки – нагрев, светлые – охлаждение).

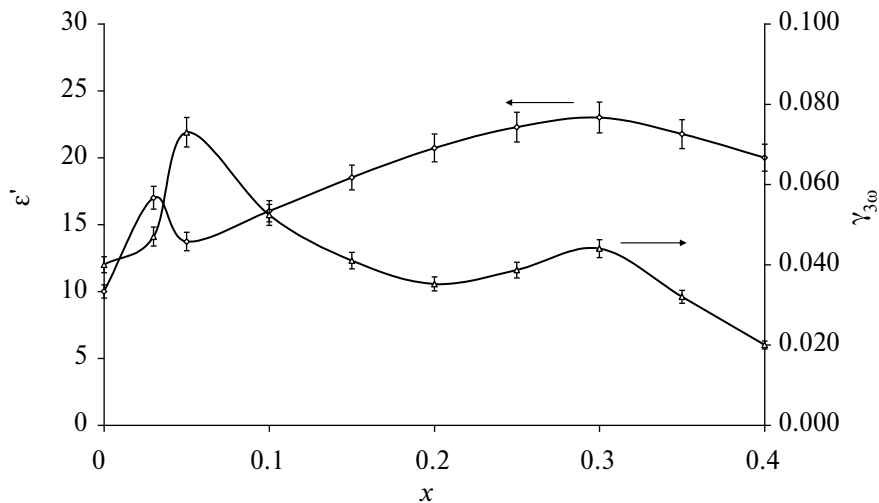


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в полярной фазе от состава $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ при температуре 388 К.

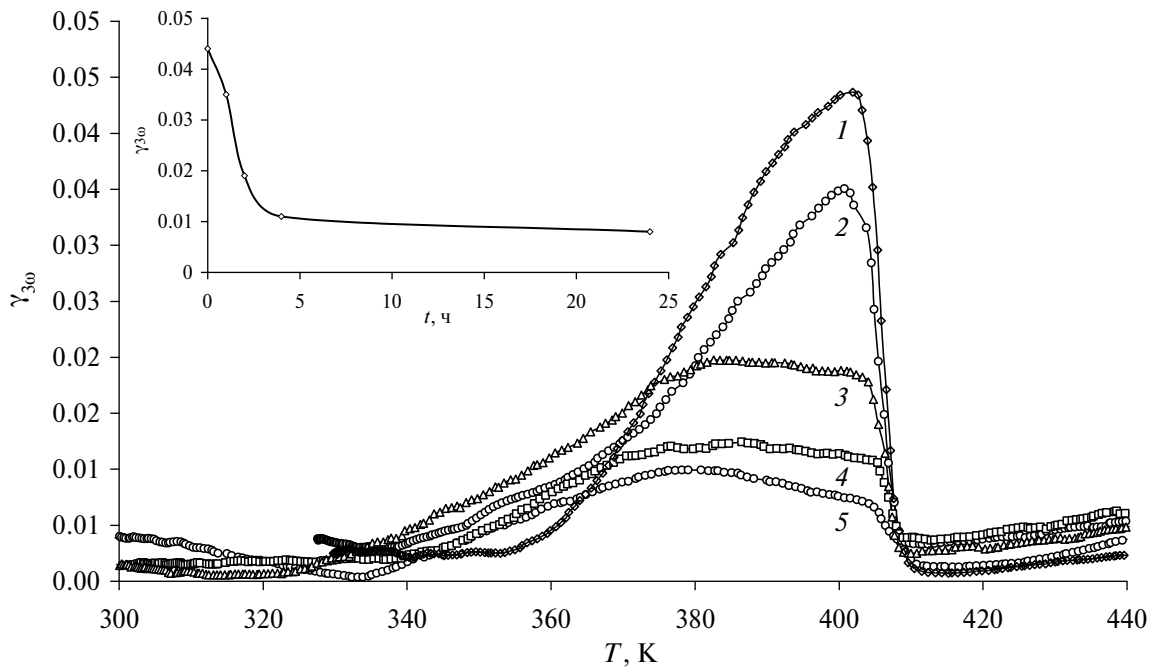


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ для $(\text{KNO}_3)_{0.7}/(\text{CeO}_2)_{0.3}$ при нагреве: 1 – сразу после охлаждения, 2 – через 1 ч, 3 – через 2 ч, 4 – через 4 ч, 5 – через 24 ч; на вставке – временная зависимость максимальных значений $\gamma_{3\omega}$.

ставе композита приводит к стабилизации сегнетоэлектрического состояния на срок до 24 ч. Как показано в [5, 6], основной механизм взаимодействия оксидов металлов с нитратами (KNO_3 , CsNO_3 , RbNO_3) заключается в образовании двойного электрического слоя на границе раздела частиц за счет различных энергий адсорбции отрицательных и положительных ионов. Величина возникающей на границах частиц композита

разности потенциалов $\Delta\phi$ может достигать десятков милливольт. При $\Delta\phi = 10\text{--}30$ мВ на частицу размером 3 мкм действует поле порядка 10^3 В/см, что может обеспечить устойчивость сегнетоэлектрического состояния в частицах нитрата калия. Неравномерное распределение частиц в композите и изменение доли CeO_2 может привести к образованию двух фаз (II и III) между температурами T_2 и T_3 , соотношение между которыми

будет изменяться, что приведет к уменьшению эффективной спонтанной поляризации. В частности, сосуществование фаз II и III для нитрата калия, внедренного в пористые пленки Al_2O_3 и углеродные нанотрубки, наблюдалось в [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния содержания оксида церия на температурные зависимости диэлектрических свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ показывает, что увеличение доли CeO_2 приводит к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, а также к возникновению полярной фазы при нагревании и уменьшению коэффициента третьей гармоники. Зависимость коэффициента третьей гармоники от содержания оксида церия носит немонотонный характер, достигая пика при $x = 0.05$, что, вероятно, связано с заполнением промежутков между частицами KNO_3 частицами CeO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scott J.F.* Ferroelectric Memories // Springer Series in Advanced Microelectronics. 2000. V. 3. 248 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04307-3>
2. *Стукова Е.В., Барышников С.В.* Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 28–33.
3. *Shimada S., Aoki T.* Stabilization of the Ferroelectric γ -Phase of KNO_3 by Doping with Na^+ , Determined by the Acoustic Emission Method // Chem. Lett. 1996. V. 25. № 5. P. 393–394. <https://doi.org/10.1246/cl.1996.393>
4. *Liang C.C.* Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 10. P. 1289–1292. <https://doi.org/10.1149/1.240324>
5. *Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V.* Composite Solid Electrolytes $\text{MeNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Me = Li, Na, K) // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 577–580. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00208-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00208-1)
6. *Uvarov N.F., Vaněk P.* Stabilization of New Phases in Ion-Conducting Nanocomposites // J. Mater. Synth. Process. 2000. V. 8. P. 319–326. <https://doi.org/10.1023/A:1011346528527>
7. *Milinskiy A.Yu., Baryshnikov S.V., Zeeva A.A.* Dielectric Properties of Ferroelectric Composite $(\text{KNO}_3)_{(1-x)}/(\text{RbNO}_3)_x$ // St. Petersburg State Polytechn. Univ. J. Phys. Math. 2023. V. 16. № 1.1. P. 38–42. <https://doi.org/10.18721/JPM.161.106>
8. *Барышников С.В., Милинский А.Ю., Стукова Е.В., Зеева А.А.* Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композите $[\text{KNO}_3]_{1-x}/[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]_x$ // Изв. вузов. Физика. 2023. Т. 66. № 12. С. 22–29. <https://doi.org/10.17223/00213411/66/12/3>
9. *Барышников С.В., Милинский А.Ю.* Стабилизация полярной фазы нитрата калия, внедренного в нанопористую матрицу титаната бария // Физика твердого тела. 2024. Т. 66. № 5. С. 747–751. <https://doi.org/10.61011/FTT.2024.05.58080.98>
10. *Chen A., Chernow F.* Nature of Ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. 1967. V. 154. № 2. P. 493–505. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.493>
11. *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 Crystallogr., Sect. B. 1976. V. 32. № 7. P. 1968–1971. <https://doi.org/10.1107/S0567740876006894>
12. *Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., Rao U.R.K.* Phase Transitions in Potassium Nitrate // J. Therm. Anal. Calorim. 1974. V. 6. P. 613–621. <https://doi.org/10.1007/BF01911781>
13. *Balakrishnan G., Panda A.K., Raghavan C.M., Singh A., Prabhakar M.N., Mohandas E., Kuppusami P., Jung il Song.* Microstructure, Optical and Dielectric Properties of Cerium Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 16548–16553. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02031-3>
14. *Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Ya.* Nonlinear Dielectric Constant and Ferroelectric-

- to-Paraelectric Phase Transition in Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. № 8. P. 3339–3342. <https://doi.org/10.1063/1.339294>
15. *Miga S., Dec J., Kleemann W.* Computer-controlled Susceptometer for Investigating the Linear and Nonlinear Dielectric Response // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. № 3. P. 033902. <https://doi.org/10.1063/1.2712792>
16. *Alekseeva O.A., Naberezhnov A.A., Stukova E.V., Franz A., Baryshnikov S.V.* Temperature Range Broadening of the Ferroelectric Phase in KNO_3 Nanoparticles Embedded in the Pores of the Nanoporous Al_2O_3 Matrix // *Ferroelectrics.* 2021. V. 574. № 1. P. 8–15. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888043>
17. *Milinskiy A.Yu., Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Chernechkin I.A., Uskova N.I.* Coexistence of Ferroelectric and Paraelectric KNO_3 Phases in Carbon Nanotubes // *Ferroelectrics.* 2023. V. 604. № 1. P. 14–21. <https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2168975>