

УДК 537.226.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $\text{KNO}_3$ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$

© 2012 А.Ю. Милинский, Ю.О. Иванюк, С.В. Барышников

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 31.01.2012

Исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) в сравнении с чистым нитратом калия. Обнаружено расширение температурной области сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия при охлаждении, которое возрастает с увеличением количества примеси нитрата натрия. Показано, что для твердых растворов с нитратом калия сегнетоэлектрическая фаза может возникать и при нагреве.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, фазовый переход, спонтанная поляризация, коэффициент гармоник, диэлектрическая проницаемость, твердый раствор.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ ) широко известен как материал с прямоугольной петлей гистерезиса, который перспективен для создания энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти [1]. Однако, сегнетоэлектрическая фаза в  $\text{KNO}_3$  наблюдается только при охлаждении, в узком температурном интервале. Исследовалось влияние примесей различных веществ и нанограницения на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия. Сообщалось об изменении сегнетоэлектрических свойств  $\text{KNO}_3$  при легировании ионами  $\text{Na}^+$  [2]. Влияние ограниченной геометрии на формирование сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$  наблюдалось в тонких пленках [3], пористых стеклах [4,5] и матрицах MCM-41 [6,7]. Во всех случаях дляnanostructuredированного нитрата калия и смесей на его основе сообщалось о расширении температурного интервала существования сегнетофазы. В работе [4], где проводились исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии  $\text{KNO}_3$  в пористых стеклах, было обнаружено расширение сегнетофазы III от 15 °C в объемном образце до ~20 и 37 °C для образцов с размером частиц 160 и 23 нм соответственно.

В настоящей работе приводятся результаты диэлектрических исследований и исследований методом нелинейной диэлектрической спектроскопии твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$ .

*Милинский Алексей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики.*

*E-mail: a.milinsky@mail.ru*

*Иванюк Юрий Олегович, аспирант кафедры физики.*

*E-mail: ivanuk.yuri@mail.ru*

*Барышников Сергей Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики.*

*E-mail: svbar2003@list.ru*

( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) в сравнении с чистым нитратом калия. Целью работы является получение данных о расширении области существования сегнетофазы и условиях ее возникновения в твердых растворах, а также демонстрация эффективности наблюдения генерации третьей гармоники приложением переменного синусоидального электрического поля для изучения полярных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов.

### 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру и пространственную группу  $Pmc$  [8] (фаза II). При нагреве образца до температуры 128 °C происходит фазовый переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру  $R\bar{3} m$ . При охлаждении из высокотемпературной фазы I может наблюдаться переход в фазу III с пространственной симметрией  $R\bar{3}m$  и только при более низких температурах происходит переход из фазы III в стабильную при комнатной температуре фазу II. Фаза III является сегнетоэлектрической и наблюдается только в том случае, если охлаждение производится после предварительного нагрева не ниже 180 °C. Переходы между фазами II и I или III являются реконструктивными, т.е. их симметрии не подчиняются соотношению группы-подгруппа. Нитрат калия – несобственный сегнетоэлектрик. В фазе III он обладает спонтанной поляризацией направленной вдоль оси  $c$  и равной около 8–10 мКл/см<sup>2</sup> при температуре 120 °C [8]. Было обнаружено, что температурный диапазон существования сегнетоэлектрического состояния в  $\text{KNO}_3$  зависит от тепловой преды-

тории и скорости охлаждения [9, 10] и при предварительном прогреве образца до 200 °С для первого цикла нагрев-охлаждение составляет около 24 °С.

Чистый нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) является сегнетоэлектриком при комнатной температуре со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе [11]. В сегнетоэлектрической фазе дипольные моменты ионов  $\text{NO}_2$  направлены вдоль оси  $+b$ . При  $T = T_c \approx 163$  °С имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход. Особенность фазового перехода в нитrite натрия заключается в том, что сегнетоэлектрическая фаза отделена от параэлектрической фазы с орторомбической симметрией несоразмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около 1 – 1.5 °С.

Несмотря на структурные различия  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$  образуют твердые растворы [12]. Можно предположить, что примесь малых концентраций  $\text{NaNO}_2$  должна вызывать в кристаллах нитрита натрия локальные искажения, а, поскольку, нитрат калия является несобственным сегнетоэлектриком, то подобные искажения должны существенно влиять на сегнетоэлектрические свойства  $\text{KNO}_3$ . Нелинейные диэлектрические свойства твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ), насколько нам известно, ранее не исследовались.

Образцы  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) изготавливались из водного раствора. Исходные вещества в соответствующих пропорциях тщательно перемешивались в дистиллированной воде. Полученный раствор выпаривался при температуре 120–130 °С. Из полученных порошков при давлении 6000 – 7000 кг/см<sup>2</sup> прессовались образцы в виде таблеток диаметром около 1 см и толщиной 1,2 мм. Для сравнения использовались поликристаллические образцы  $\text{KNO}_3$  тех же размеров.

Для измерения диэлектрической проницаемости применялся цифровой измеритель импеданса E7-12 на частоте 1 МГц. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились при скорости нагрева и охлаждения около 2 °С/мин в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в  $\text{KNO}_3$ . Температура фиксировалась электронным термометром Center 340 с хромель-алюмелевой термопарой. Температурная стабилизация была не хуже 0.1 °С. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы в течение 30 минут прогревались при температуре 120 °С.

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 циф-

ровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab.

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

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \epsilon_4 E^4 + \epsilon_5 E^5 + \dots), \quad (1)$$

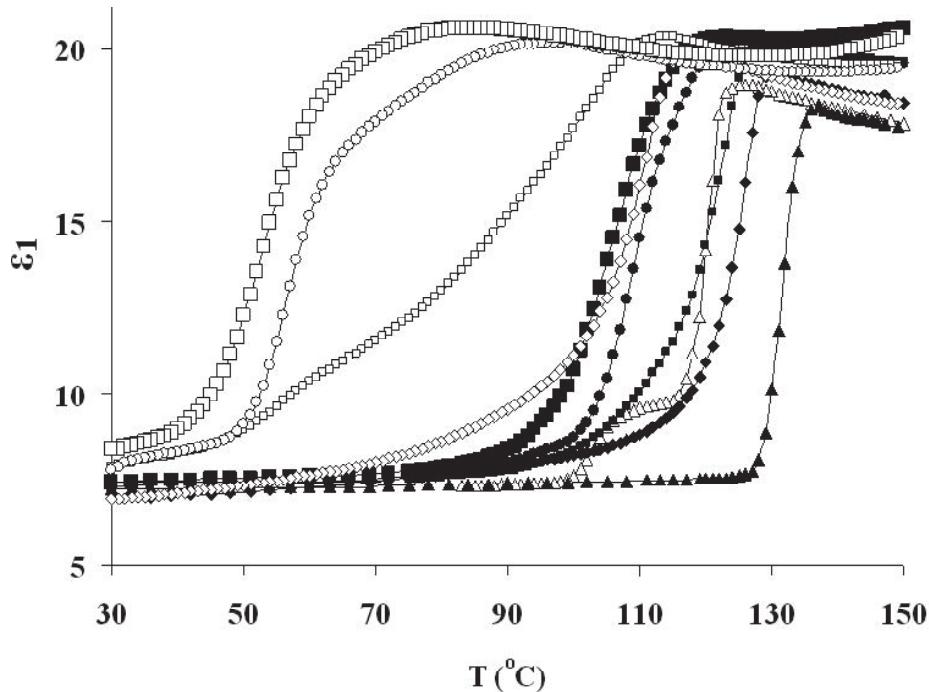
где коэффициент  $\epsilon_1$  обозначает линейную диэлектрическую проницаемость, а  $\epsilon_i$  – диэлектрические проницаемости  $i$ -го порядка, соответственно. В сегнетоэлектрических материалах нелинейными членами нельзя пренебречь даже в относительно низком электрическом поле.

В результате нелинейной зависимости (1) при приложении к образцу электрического поля, меняющегося по закону  $E = E_0 \cos(\omega t)$ , в токе через резистор будут присутствовать высшие гармоники с частотами  $2\omega, 3\omega, \dots$ , амплитуды которых будут определяться  $\epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ , соответственно. В настоящей работе исследовались нелинейные свойства  $\text{KNO}_3$  методом генерации третьей гармоники. В качестве величины, характеризующей интенсивность генерации гармоники, использовалось отношение амплитуды третьей гармоники к амплитуде подаваемого на образец напряжения – коэффициент генерации третьей гармоники  $\gamma$ . Напряженность поля на образце составляла 1.2 кВ/см.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Измерения линейной диэлектрической проницаемости

Температурный ход линейной диэлектрической проницаемости для поликристаллического нитрата калия и твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) показан на рис. 1. Исследуемые образцы нагревались от комнатной температуры до 190 °С и затем охлаждались. Из рис. 1 видно, что для твердых растворов диэлектрическая проницаемость незначительно превышает проницаемость поликристаллических образцов  $\text{KNO}_3$  и возрастает на 8–10 % с увеличением содержания примеси нитрита натрия до  $x = 0.100$ . Данное поведение, по-видимому, связано с присутствием Максвелл-Вагнеровских поляризационных процессов. Об этом также свидетельствует рост электропроводности при увеличении содержания примеси. Ступеньки на температурных зависимостях проницаемости при нагреве соответствуют переходу между фазами II и I. Наблюдаемый гистерезис между кривыми, полученными при нагреве и охлаждении, обусловлен фазовым переходом первого рода. На



**Рис. 1.** Температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости для поликристаллического  $\text{KNO}_3$  (треугольники) и твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  с  $x = 0.025$  (ромбы),  $x = 0.050$  (малые квадраты),  $x = 0.075$  (круги),  $x = 0.100$  (большие квадраты), полученные на частоте 1 МГц. Темные и светлые символы соответствуют нагреву и охлаждению, соответственно. Сплошные линии проведены для наглядности

зависимости ( $T$ ), полученной в процессе охлаждения чистого  $\text{KNO}_3$ , видна двойная ступенька, которая объясняется формированием промежуточной сегнетоэлектрической фазы. Температура, при которой сливаются кривые, полученные при нагреве и охлаждении, означает окончание структурного перехода III → II, что соответствует литературным данным [9,10]. Согласно рис. 1 для твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  происходит сильное размытие всех фазовых переходов, причем тем большее, чем выше концентрация примеси нитрита натрия. Известно, что размытие фазовых переходов может наблюдаться вследствие неоднородностей [13], поэтому невозможно определить температурный интервал существования сегнетофазы в твердых растворах  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  по измерениям линейной диэлектрической проницаемости.

Поскольку, как уже отмечалось и будет также рассмотрено ниже, поведение нитрата калия при повторных циклах нагрев-охлаждение зависит от тепловой предыстории, то на рис. 1 представлены данные для первого цикла.

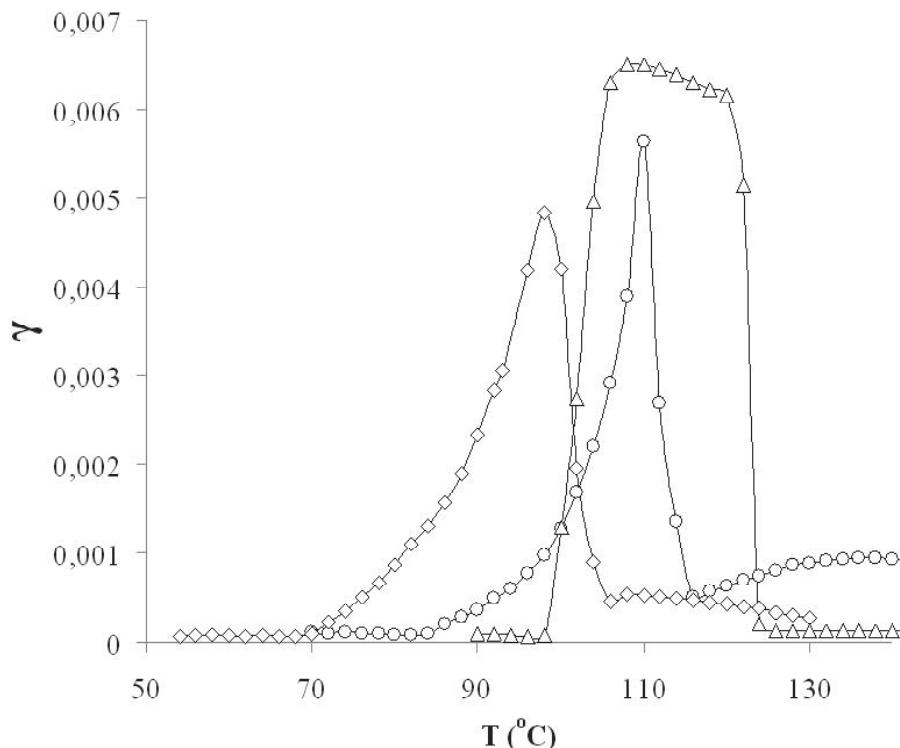
### 3.2. Генерация третьей гармоники

Результаты по генерации третьей гармоники при охлаждении образцов от температуры 190 °С после первого нагрева приведены на рис. 2. Для чистого  $\text{KNO}_3$  в температурной области, в которой, согласно измерениям линейной проницае-

мости, возникает сегнетоэлектрическая фаза, наблюдается резкий рост коэффициента третьей гармоники. Подчеркнем, что при нагреве во всей исследуемой температурной области коэффициент изменился незначительно.

Для твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) за счет размытия фазовых переходов происходит уширение температурного интервала роста амплитуды третьей гармоники, наблюдаемого при охлаждении. Расширение тем больше, чем выше содержание примеси. На рис. 2 в качестве примера показаны температурные зависимости коэффициента третьей гармоники ( $T$ ) для составов с  $x = 0.025$  и  $x = 0.075$  в сравнении с чистым  $\text{KNO}_3$ .

Дополнительные исследования коэффициента третьей гармоники при последовательных циклах нагрев-охлаждение выявили значительные различия между чистым нитратом калия и твердыми растворами  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ). Для чистого нитрата калия при повторном нагреве температурная зависимость коэффициента третьей гармоники в целом повторяет ход ( $T$ ) для первого нагрева, т.е. практически не изменяется с температурой. Однако для твердых растворов наблюдается аномалия коэффициента не только при охлаждении, но и при повторных нагревах. На рис. 3 в качестве примера показаны зависимости ( $T$ ) для твердого раствора  $(\text{KNO}_3)_{0.900}(\text{NaNO}_2)_{0.100}$ . Кривые соответствуют нагреву сразу после охлаждения от 190 °С



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для чистого  $\text{KNO}_3$  (треугольники) и твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  с  $x = 0.025$  (круги) и  $x = 0.075$  (ромбы). Сплошные линии проведены для наглядности

до 30 °С, нагреву через пять дней и нагреву через две недели. Видно, что амплитуда третьей гармоники уменьшается при длительной выдержке образца при комнатной температуре и через две недели аномалия вовсе исчезает. При повторных циклах нагрева-охлаждения также наблюдаются изменения формы кривых проницаемости при нагревании. На вставке к рис. 3 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для твердого раствора  $(\text{KNO}_3)_{0.900}(\text{NaNO}_2)_{0.100}$ . В интервале температур, где коэффициент гармоник резко возрастает при нагревании, на кривой диэлектрической проницаемости появляется дополнительная аномалия.

Следует отметить еще одно отличие поведения твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) от чистого нитрата калия. Как уже отмечалось, формирование сегнетофазы в  $\text{KNO}_3$  происходит только в том случае, если образец был предварительно прогрет до 180 °С. В твердых растворах  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) сегнетоэлектрическая фаза при охлаждении формируется не зависимо от температурной предыстории.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Применение методов нелинейной диэлектрической спектроскопии и, в частности, генерации третьей гармоники, для изучения сегнетоэ-

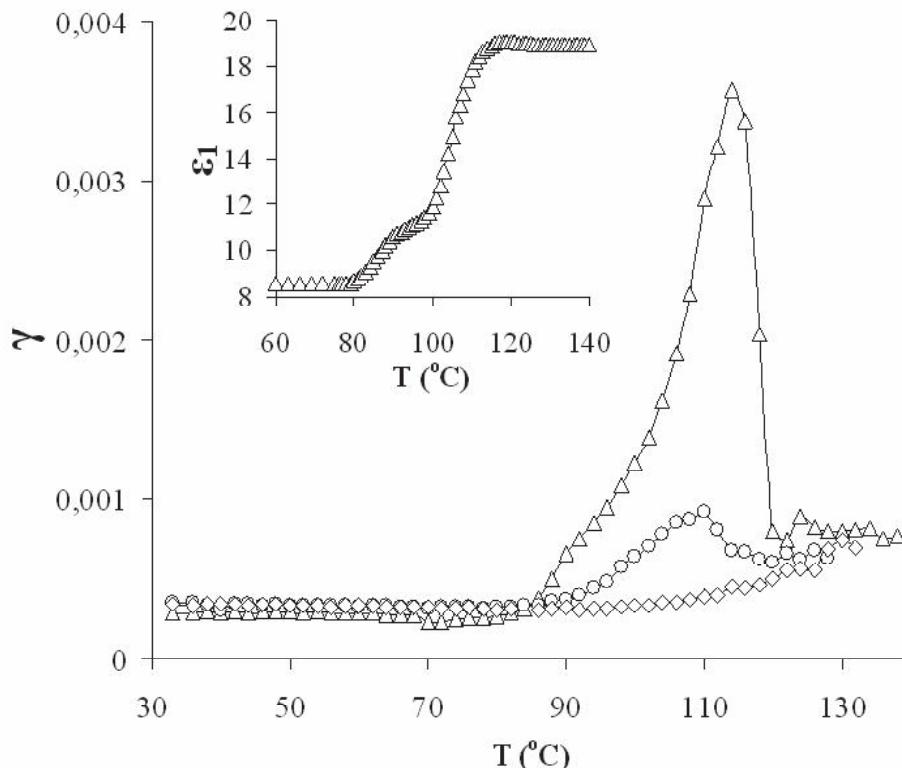
лектрических материалов обусловлено возрастанием нелинейности вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода [14]. Из уравнения (1) следует, что проницаемость третьего порядка может быть записана как

$$\epsilon_3 = \frac{1}{12} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial P^2} \chi, \quad (2)$$

где  $\chi$  – линейная восприимчивость. Выражение для  $\epsilon_3$  было получено на основе разложения Ландау для собственных сегнетоэлектриков, имеющих фазовый переход второго или первого рода [14]. Однако  $\text{KNO}_3$  является несобственным сегнетоэлектриком и для него соотношения, выведенные в [14], могут быть применены только качественно. В несобственных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация появляется в результате нелинейного взаимодействия с первичным параметром порядка и линейная диэлектрическая восприимчивость испытывает только скачкообразное изменение [15]. Для нелинейной проницаемости  $\epsilon_3$  в случае несобственных сегнетоэлектриков было предложено следующее выражение (см. работу [5]):

$$\epsilon_3 = -b\chi^4 + 18b^2P_s^2\chi^5. \quad (3)$$

Из (3) можно видеть, что проницаемость третьего порядка значительно возрастает в полярной фазе за счет возникновения спонтанной поляризации. Отметим, что в отличие от случая



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для твердого раствора  $(\text{KNO}_3)_{0.900}(\text{NaNO}_2)_{0.100}$ . Треугольники соответствуют прогреву сразу после цикла нагрев-охлаждение, круги – спустя пять дней после цикла нагрев-охлаждение и ромбы – через две недели после цикла нагрев-охлаждение. На вставке показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердого раствора  $(\text{KNO}_3)_{0.900}(\text{NaNO}_2)_{0.100}$ , измеренная на частоте 1 МГц.

Сплошные линии проведены для наглядности

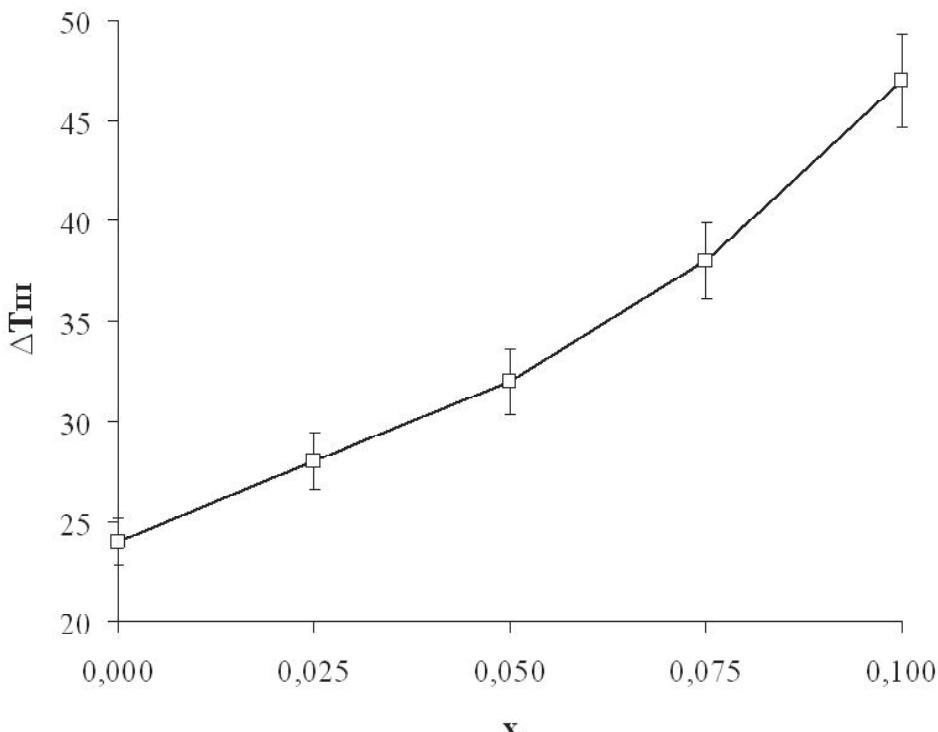
собственных сегнетоэлектриков,  $\epsilon_3$  не возрастает в парафазе при приближении к температуре перехода, так как  $\chi$  не подчиняется закону Кюри. Таким образом, исследование температурной зависимости нелинейности методом генерации третьей гармоники является прямым методом регистрации сегнетоэлектрического состояния, что особенно удобно для материалов с размытыми фазовыми переходами.

Согласно результатам исследования генерации третьей гармоники, приведенным на рис. 2 и 3 и описанным в разделе 3.2, сегнетоэлектрическая фаза в объемном нитрате калия возникает только при охлаждении в полном соответствии с известными литературными данными [8]. Температурный интервал ее существования составляет примерно 24 °C. Это согласуется с наличием второй ступеньки на температурной зависимости линейной проницаемости (рис. 1).

Полярное состояние в твердых растворах  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) существует в более широком интервале температур. Для иллюстрации влияния количества примеси на температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния на рис. 4 представлена зависимость температурного интервала сег-

нетоэлектрической фазы  $\Delta T_{\text{III}}$  от состава по данным генерации третьей гармоники. Точка ноль соответствует чистому нитрату калия. Максимальное расширение полярной фазы наблюдается для твердого раствора  $(\text{KNO}_3)_{0.9}(\text{NaNO}_2)_{0.1}$  до, примерно 47 °C. Ранее расширение полярной фазы наблюдалось для наноразмерных частиц  $\text{KNO}_3$  в пористых стеклах [4, 5] и MCM-41 [6, 7]. Сохранение спонтанной поляризации вплоть до комнатной температуры наблюдалось для тонких пленок нитрата калия [3].

Следует отметить, что согласно рис. 2 наблюдается значительное изменение формы кривых  $\Upsilon(T)$  для твердых растворов на основе нитрата калия. Поскольку согласно (3) амплитуда третьей гармоники пропорциональна квадрату спонтанной поляризации, то уместно предположить, что в твердых растворах  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) произошло изменение температурного хода спонтанной поляризации. Существенно, что нитрат калия является несобственным сегнетоэлектриком, поэтому примесь нитрита натрия может вызывать неоднородности, связанные с деформацией кристаллов [16], что в свою очередь скажется на спонтанной поляризации.



**Рис. 4.** Зависимость интервала сегнетоэлектрической фазы  $\Delta T_{\text{III}}$  в твердых растворах  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  от количества примеси нитрита натрия –  $x$ . Точка ноль соответствует чистому образцу  $\text{KNO}_3$ . Сплошные кривые проведены для наглядности

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный анализ данных линейных и нелинейных диэлектрических измерений позволил выявить согласованную картину структурных фазовых переходов для твердых растворов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) в сравнении с переходами в чистом поликристаллическом  $\text{KNO}_3$ . Она показывает, что для первого цикла нагрев–охлаждение последовательность фазовых переходов в твердых растворах такая же, как и в объемном нитрате калия. Примесь нитрита натрия приводит к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы. При определенных условиях сегнетофаза в твердых растворах возникает не только при охлаждении, но и при нагреве. Полученные результаты также свидетельствуют о применимости метода генерации третьей гармоники для контроля полярных свойств твердых сегнетоэлектрических растворов с размытыми фазовыми переходами.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант № 1.2.11).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott J.F. Ferroelectric Memories // Springer Series in Advanced Microelectronics. 2000. V. 3, iss. 26. 248 p.
2. Shimada S., Aoki T. Stabilization of the ferroelectric γ-phase of  $\text{KNO}_3$  by doping with  $\text{Na}^+$ , determined by the acoustic emission method // Chemistry Letters. 1996. V. 25, iss. 5. P. 393-394.
3. Properties of ceramic  $\text{KNO}_3$  thin-film memories / J.F. Scott, H.M. Duiker, P.D. Beale, B. Pouliquen, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler, S. Eaton // Physica B. 1988. V. 150, iss. 1-2. P. 160-167.
4. Ferroelectric phase transitions in  $\text{KNO}_3$  embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353, iss. 47-51. P. 4457-4461.
5. Calorimetric investigations of phase transitions in  $\text{KNO}_3$  embedded into porous Glasses / A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, R. Poprawski // Ferroelectrics. 2010. V. 402, iss. 1. P. 60-65.
6. Stabilization of ferroelectricity in  $\text{KNO}_3$  embedded into MCM-41 molecular sieves / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinsky, Yu.A. Shatskaya, Cheng Tien, D. Michel // Physica B. 2010. V. 405, iss. 16. P.3299-3302.
7. Диэлектрические и калориметрические исследования  $\text{KNO}_3$  в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, Д. Michel // ФТТ. 2012. Т. 54, №3. С.594-599.
8. Chen A., Chernow F. Nature of ferroelectricity in  $\text{KNO}_3$  // Phys. Rev. 1967. V. 154, iss. 2. P. 493-505.
9. Phase transitions in potassium nitrate / V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1967. V. 6, iss. 6. P. 613-621.
10. Nimmo J.K., Lucas B.W. The crystal structures of  $\gamma$ - and  $\beta$ - $\text{KNO}_3$  and the  $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$  phase transformations // Acta Cryst. 1976. V. 32, iss. 7. P. 1968-1971.
11. Gohda T., Ichikawa T. M. X-ray study on the evolution of thermal motion in the ferroelectric phase of  $\text{NaNO}_2$  // Phys. Rev. B. 2000. V. 63, iss. 1. P. 014101-014107.
12. Density and heat capacity of molten  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$

- mixtures / Y. Iwadate, I. Okada, K. Kawamura // *J. Chem. Eng. Data*. 1982. V. 27, iss. 3. P. 288-290.
13. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига.: Зинатне, 1978. 216 с.
  14. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // *J. Appl. Phys.*, 1987, V. 62, iss. 8, p. 3339 – 3342.
  15. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М., 1984. 245 с.
  16. О количественных характеристиках особенности теплоемкости в точках фазовых переходов второго рода / А.В. Воронель, С.Р. Гарбер, В.М. Мамчицкий // ЖЭТФ. 1968. Т. 55, №6. С.2017-2030.

## STABILIZATION OF THE FERROELECTRIC PHASE OF $\text{KNO}_3$ IN SOLID SOLUTIONS $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$

© 2012 A.Yu. Milinskiy, Yu.O. Ivanyuk, S.V. Baryshnikov

Blagoveshchensk State Pedagogical University

The temperature dependence of the linear dielectric constant and the amplitude of the third harmonic of the solid solutions  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$ ) in comparison with pure potassium nitrate were found. Found to increase the temperature of the ferroelectric phase III potassium nitrate on cooling, which increases with increasing amounts of impurities of sodium nitrite. It is shown that for solid solutions with potassium nitrate in the ferroelectric phase can also occur during heating.

Key words: ferroelectric, phase transition, spontaneous polarization, harmonic distortion, dielectric constant, solid solution.

---

*Alexei Milinskiy, Candidate of Physics and Mathematics,  
Associate Professor at the physics Department.*

*E-mail: a.milinskiy@mail.ru*

*Yuri Ivanyuk, Graduate Student at the Physics Department.*

*E-mail: ivanuk.yuri@mail.ru*

*Sergey Baryshnikov, Doctor of Physics and Mathematics,  
Professor at the Physics Department.*

*E-mail: svbar2003@list.ru*