DOI: 10.18721/JPM.13302 УДК 537.226

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ДИИЗОПРОПИЛАММОНИЯ И ТИТАНАТА СВИНЦА

Е.В. Стукова¹, С.В. Барышников²

¹ Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Российская Федерация; ² Благовещенский государственный педагогический университет, г. Благовещенск, Российская Федерация

В работе представлены результаты исследований диэлектрических свойств композитов $(DIPAC)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ с объемной долей x титаната свинца в композите от 0,10 до 0,40. Показано, что добавка титаната свинца к хлориду диизопропиламмония приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и возникновению дополнительного фазового перехода при нагреве и охлаждении. Появление нового фазового перехода объясняется в рамках теории Ландау – Гинзбурга с учетом диполь-дипольного взаимодействия между компонентами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический композит, фазовый переход, диэлектрическая проницаемость, титанат свинца, хлорид диизопропиламмония

Ссылка при цитировании: Стукова Е.В., Барышников С.В. Фазовые переходы в композитах на основе хлорида диизопропиламмония и титаната свинца // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 3. С. 15–22. DOI: 10.18721/JPM.13302

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

PHASE TRANSITIONS IN COMPOSITES BASED ON DIISOPROPYLAMMONIUM CHLORIDE AND LEAD TITANATE

E.V. Stukova¹, S.V. Baryshnikov²

¹ Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation; ² Blagoveschensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, Russian Federation

The paper presents the results of studies in the dielectric properties of $(DIPAC)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ composites with the x volume fraction of lead titanate in composite from 0.10 to 0.40. It has been shown that the addition of lead titanate to diisopropylammonium chloride leads to an increase in the dielectric constant and the appearance of additional phase transitions during heating and cooling. The appearance of a new phase transition was explained in the framework of the Landau – Ginzburg theory, taking into account the dipole-dipole interaction between the components.

Keywords: ferroelectric composite, phase transition, dielectric constant, lead titanate, diisopropylammonium chloride

Citation: Stukova E.V., Baryshnikov S.V. Phase transitions in composites based on diisopropylammonium chloride and lead titanate, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 13 (3) (2020) 15–22. DOI: 10.18721/JPM.13302

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

Введение

Сегнетоэлектрики относятся к многофункциональным материалам и имеют большой потенциал практического применения в разнообразных устройствах, таких как нелинейные конденсаторы, пьезоэлектрические, пироэлектрические и электрооптические устройства. Возможность переключения электрическим полем спонтанной поляризации обеспечивает их использование в устройствах хранения информации.

В настоящее время существует повышенный интерес к исследованиям новых органических сегнетоэлектриков. Одним из таких материалов является хлорид диизопропиламмония ($C_6H_{16}NCl$, DIPAC) со спонтанной поляризацией $P_s \approx 8.9 \text{ мкKл/см}^2$ и температурой Кюри $T_c = 440$ К [2], открытый в 2006 году [1]. Несколько лет спустя, путем замещения хлора бромом и йодом (последние характеризуются большими ионными радиусами), были получены новые кристаллы: бромид диизопропиламмония ($C_6 H_{16} NBr$, DIPAB) с точкой Кюри $T_c =$ = 426 К и значением спонтанной поляризации $P_s \approx 23$ мкКл/см² [3], а также иодид диизопропиламмония (C₆H₁₆NI, DIPAI) с параметрами $T_c = 378$ K, $P_s \approx 5,17$ мкКл/см² [4].

В частности, DIPAB имеет значение спонтанной поляризации, близкое к таковому у титаната бария, высокую температуру Кюри и демонстрирует хороший пьезоэлектрический отклик. Эти атрибуты делают сегнетоэлектрики группы диизопропиламмония альтернативой перовскитоподобным сегнетоэлектрикам. Именно поэтому в последнее время возрос интерес к изучению указанных материалов [2–6].

Особое внимание уделяется изучению свойств сегнетоэлектрических композитов на основе таких материалов, поскольку созданные структуры могут обладать необычными свойствами, нехарактерными для однородных веществ.

Исследовались диэлектрические свойства наночастиц хлорида диизопропиламмония (DIPAC), внедренных в матрицы опала и кремнезема MCM-41 [7]. В результате было показано, что внедрение такого соединения в поры опала смещает температуру фазового перехода композита в сторону низких температур и повышает его коэффициент расширения, по сравнению с объемным образцом. Кроме того, в нанопорах опала возрастает температурный гистерезис фазового перехода. Для DIPAC, внедренного в молекулярные сита MCM-41, никаких аномалий диэлектрической проницаемости, относящихся к сегнетоэлектрическому переходу, не наблюдалось ввиду аморфного состояния данного соединения.

В работе [8] приведены результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств, а также калориметрических измерений сегнетоэлектрического композита (DIPAB)_{1-x}/(PbTiO₃)_x с объемной долей частиц титаната свинца в композите x = 0, 1, 0, 2и 0,3. Показано, что добавка частиц титаната свинца к бромиду диизопропиламмония приводит к изменению последовательности структурных фазовых переходов в бромиде диизопропиламмония, увеличению эффективной диэлектрической проницаемости и значений тангенса диэлектрических потерь $(tg\delta)$ композита. В температурном интервале 423 — 411К присутствуют две фазы $C_6H_{16}NBr$ (сегнетоэлектрическая P2, и несегнетоэлектрическая $P2_12_12_1$), соотношение между которыми зависит от доли частиц титаната свинца в композите.

Цель настоящей работы — определить влияние частиц титаната свинца на свойства хлорида диизопропиламмония в составе композита (DIPAC)_{1-x}/(PbTiO₃)_x.

Образцы и методика эксперимента

Хлорид диизопропиламмония был получен реакцией диизопропиламина с 30 %-м водным раствором HCl с последующей перекристаллизацией из метилового спирта. Согласно данным рентгеновской спектроскопии, полученный хлорид диизопропиламмония при комнатной температуре находился в полярной фазе P2, что соответствует карточке ICDD00-009-0589. Неполярная кристаллическая структура наблюдается в DIPAC при температуре свыше $T_c \approx 440$ K; она относится к пространственной группе 2/*m*. Фазовый переход в DIPAC классифицирован как переход первого рода, так как присутствует температурный гистерезис, составляющий около 4 K.

Титанат свинца представляет собой классический сегнетоэлектрик структурного типа перовскита с температурой Кюри $T_c = 763$ К. При комнатной температуре PbTiO₃ находится в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе с $P_c \approx 60$ мкКл/см² [9].

Для приготовления образцов (DIPAC)_{1-x}/ (PbTiO₃)_x использовался порошок хлорида диизопропиламмония со средним размером частиц около 10 мкм и порошок титаната свинца со средним размером частиц около 1 мкм. Содержание PbTiO₃ варьировалось от x = 0,10 до 0,40 (x – объемная доля титаната свинца). Образцы для измерения готовились

путем тщательного перемешивания с последующим прессованием под давлением примерно 10⁴ кг/см² в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм. Для проведения диэлектрических измерений на поверхности образцов наносились серебряные электроды. Электронная фотография поверхности композитного образца без электродов приведена на рис. 1.

Изучение диэлектрических свойств образцов композита (DIPAC)_{1-x}/(PbTiO₃)_x было проведено с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-25, имеющего частотный диапазон 25 — 10^6 Гц и рабочее напряжение 0,7 В. Для определения температуры использовался термометр TC-6621 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность определения температуры составляла 0,1 К. Исследования проводились в режиме «нагрев-охлаждение» со скоростью 1 К/мин в температурном интервале от 290 до 450 К в автоматическом режиме, с компьютерным управлением.



Рис. 1. Электронная фотография поверхности образца композита (DIPAC)_{0,90}/(PbTiO₃)_{0,10} при увеличении в 2000 раз (темная матрица — частицы хлорида диизопропиламмония, светлые включения — частицы титаната свинца)

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования диэлектрических свойств поликристаллических образцов DIPAC и композитов (DIPAC)_{1-x}//(PbTiO₃)_x при x = 0,10, 0,20 и 0,25 представлены на рис. 2. Анализ зависимостей $\varepsilon'(T)$ показывает, что в композите с x = 0,10 на кривых появляется дополнительный максимум как при нагреве, так и при охлаждении, он же наблюдается и для составов с объемной долей PbTiO₃ до 0,30.

При дальнейшем увеличении объемной доли частиц включений, при x > 0,30, температурные максимумы фазового перехода в чистом DIPAC при нагреве (T_1) и при охлаждении (T_2) сглаживаются. В то же время амплитуды дополнительных максимумов при нагреве (T_3) и при охлаждении (T_4) на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости возрастают с увеличением объемной доли частиц титаната свинца.

Значение температуры основного фазо-

вого перехода в образцах композита с объемной долей включений до 0,30 существенно не меняется, по сравнению с чистым образцом DIPAC (рис. 3). Температура дополнительного максимума в композитах со значениями x от 0,10 до 0,30 практически не зависит от доли включений, а для образца с x = 0,40 – немного понижается (примерно на 5 K).

Чтобы объяснить появление новых фазовых переходов в композите, рассмотрим систему взаимодействующих частиц. Согласно феноменологической теории, для описания фазового перехода в однородном сегнетоэлектрике используется разложение Ландау – Гинзбурга по степени поляризации, которая играет роль параметра порядка [10]. Для композитов, представляющих собой смесь сегнетоэлектрических порошков, свободная энергия будет складываться из энергии частиц, входящих в композит, и энергии их взаимодействия. С учетом этих соображений, свободную энергию можно записать в следующем виде:



Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости композита $(DIPAC)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$, зарегистрированные на частоте 10 кГц в цикле нагрев-охлаждение; x = 0(1), 0, 10(2), 0, 20(3), 0, 25(4)

$$F = \sum_{i} \int_{V_{i}} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha_{i} P_{i}^{2} + \frac{1}{4} \beta_{i} P_{i}^{4} + \dots \right) dv_{i} + \sum_{j} \int_{V_{j}} \left(F_{0j} + \frac{1}{2} \alpha_{j} P_{j}^{2} + \frac{1}{4} \beta_{j} P_{j}^{4} + \dots \right) dv_{i} + \Delta F_{ij}, \qquad (1)$$

где P_i , P_j — величины поляризации для частиц первого сорта (например, DIPAC) и для частиц второго сорта (например, PbTiO₃), соответственно; ΔF_{ij} — энергия взаимодействия между частицами, которая в случае композитов имеет в основном электрическую природу.

Если оценивать напряженность электрического поля, создаваемую монодоменной частицей диаметром 1 мкм, на расстоянии от нее 50 мкм по направлению поляризации, то эта величина составит примерно $5 \cdot 10^6$ В/см для титаната свинца и $7 \cdot 10^5$ В/см для DIPAC.

Энергия электрического взаимодействия между дипольными частицами будет складываться из энергий Кеезома и Дебая. Максимальную энергию взаимодействия двух дипольных частиц можно записать в виде

$$\Delta F_{ij} \approx \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{2p_1p_2}{R^3} + \frac{\varepsilon_1p_2^2}{\pi R^6} + \frac{\varepsilon_2p_1^2}{\pi R^6} \right], \quad (2)$$

где первое слагаемое — это энергия Кеезома (отражает взаимодействие частиц с готовыми дипольными моментами), а второе и третье — энергия Дебая (взаимодействие дипольной и недипольной частиц, обусловленное наведенной поляризацией); p_1 , p_2 дипольные моменты частиц.

Для системы дипольных частиц энергия ΔF_{ii} будет иметь вид

$$\Delta F_{ij} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i,j} \left[\iint_{V_i V_j} \left(\frac{2\left(P_i P_j\right)}{R_{ij}^3} \right) dv_i dv_j + \\ + \iint_{V_i j} \left(\frac{\varepsilon_i P_j^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j + \\ + \iint_{V_i V_j} \left(\frac{\varepsilon_j P_i^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j \right],$$
(3)

где под обозначениями *P_i* и *P_j* следует понимать некоторые средние значения поляризации частиц; это обусловлено разбросом



Рис. 3. Зависимости значений температурных максимумов от объемной доли включений в образцах композита (DIPAC)₁₋₁/(PbTiO₃)₁:

 T_1, T_2 – температуры основного максимума при нагреве и охлаждении, соответственно; T_3, T_4 – температуры дополнительного максимума при нагреве и охлаждении, соответственно

значений дипольных моментов частиц как по величине, так и по направлению.

Температуры фазовых переходов частиц DIPAC в композите будут определяться из условия минимума свободной энергии с учетом взаимодействия:

$$\frac{dF_i}{dP_i} = \frac{d}{dP_i} \left[\sum_i \int_{V_i} \left(\frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \Delta F_{ij} \right] = 0.$$
(4)

Согласно выражениям (3) и (4), энергия взаимодействия частиц и, следовательно, температуры фазовых переходов для DIPAC в композите будут отличаться от температур фазовых переходов однородного DIPAC.

Сдвиг фазового перехода по температуребудет зависеть от нескольких величин:

концентрации и размеров частиц включений,

величин спонтанных поляризаций этих частиц,

степени их поляризации,

диэлектрической проницаемости этих частиц.

Если проанализировать график зависимости значений температуры фазовых переходов в композите от объемной доли титаната свинца (см. рис. 3), то можно предположить, что в смеси присутствуют два состояния частиц DIPAC:

первое — это частицы, не имеющие в ближайшем окружении частиц PbTiO₃; их фазовые переходы соответствуют фазовым переходам изотропного DIPAC (T_1 и T_2);

второе — это частицы, соседствующие с дипольными частицами PbTiO₃; их температуры фазовых переходов будут определяться с учетом энергии взаимодействия (T_3 и T_4), как следует из соотношений (3) и (4).

Подтверждается это тем, что амплитуды кривых є' (T) (рис. 3) для частиц второго сорта увеличиваются с ростом концентрации PbTiO₃, и когда x > 0,30, число частиц первого сорта пренебрежимо мало. Температуры переходов T_3 и T_4 практически не зависят от концентрации частиц титаната свинца в диапазоне значений x от 0,10 до 0,30, что может свидетельствовать о наличии некоторых аномалий в термодинамическом потенциале DIPAC при этих температурах, и малое изменение энергии взаимодействия приводит к фазовым переходам.

Заключение

Проведены исследования диэлектрических свойств поликристаллических образцов DIPAC и композитов (DIPAC), / /(PbTiO₃)_x при x = 0,10, 0,20 и 0,25. Анализ результатов полученных данных показал, что для композитов на основе хлорида диизопропиламмония и титаната свинца увеличение объемной доли x (содержание PbTiO₂) от 0,10 до 0,30 приводит к возникновению дополнительных фазовых переходов. При значениях x > 0,30 максимум основного перехода практически не наблюдался. Появление дополнительного фазового перехода можно объяснить диполь-дипольным взаимодействием компонентов композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ye Q., Song Y.-M., Wang G.-X., Chen K., Fu D.-W., Chan P.W.H., Zhu J.-S., Huang S.D., Xiong R.-G. Ferroelectric metal-organic framework with a high dielectric constant // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. No. 20. Pp. 6554–6555.

2. Fu D.-W., Zhang W., Cai H.-L., Ge J.-Z., Zhang Y., Xiong R.-G. Diisopropylammonium chloride: a ferroelectric organic salt with a high phase transition temperature and practical utilization level of spontaneous polarization // Advanced Materials. 2011. Vol. 23. No. 47. Pp. 5658–5662.

3. Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y., Ye Q., Zhang W., Zhang Y., Chen X.-Y., Giovannetti G., Capone M., Li J., Xiong R.-G. Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal // Science. 2013. Vol. 339. No. 6118. Pp. 425–428.

4. Jiang C., Tong W-Y., Lin H., Luo C., Peng H., Duan C.-G. Effect of counter anions on ferroelectric properties of diisopropylammonium cation based molecular crystals // Physica Status Solidi. A. 2017. Vol. 214. No. 6. P. 1700029.

5. Piecha A., Gagor A., Jakubas R., Szklarz P. Room-temperature ferroelectricity in diisopropylammonium bromide // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. No. 5. Pp. 940–944.

6. **Stukova E., Meredelina T., Baryshnikov S., Milinskiy A.** Size effects in a ferroelectric NH₄IO₃// Ferroelectrics. 2019. Vol. 539. No. 1. Pp. 33–38.

7. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu, Parfenov V.A., Egorova I.V. Impact of nanoconfinement on the diisopropylammonium chloride (C₆H₁₆ClN) organic ferroelectric // Phase Transitions. 2018. Vol. 91. No. 3. Pp. 293–300.

8. Барышников С.В., Стукова Е.В., Меределина Т.А. Сегнетоэлектрические свойства композитов на основе диизопропиламмония бромида и титаната свинца // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2019. Т. 12. № 4. С. 17–24.

9. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. под ред. Леманова В.В., Смоленского Г.А. М.: Мир, 1981. 736 с.

10. Гинзбург В.Л. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (несколько исторических замечаний) // УФН. 2001. Т. 171. № 10. С. 1091–1097.

Статья поступила в редакцию 23.05.2020, принята к публикации 02.06.2020.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СТУКОВА Елена Владимировна — доктор физико-математических наук, профессор, заведующая кафедрой физики Амурского государственного университета, г. Благовещенск, Российская Федерация. 675027, Российская Федерация, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21 lenast@bk.ru

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

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104 svbar2003@list.ru

REFERENCES

1. Ye Q., Song Y.-M., Wang G.-X., et al., Ferroelectric metal-organic framework with a high dielectric constant, J. Am. Chem. Soc. 128 (20) (2006) 6554–6555.

2. Fu D.-W., Zhang W., Cai H.-L., et al., Diisopropylammonium chloride: a ferroelectric organic salt with a high phase transition temperature and practical utilization level of spontaneous polarization, Advanced Materials. 23 (47) (2011) 5658–5662.

3. Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y., et al., Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal, Science. 339 (6118) (2013) 425–428. 4. Jiang C., Tong W-Y., Lin H., et al., Effect of counter anions on ferroelectric properties of diiso-propylammonium cation based molecular crystals, Physica Status Solidi. A. 214 (6) (2017) 1700029.

5. Piecha A., Gagor A., Jakubas R., Szklarz P., Room-temperature ferroelectricity in diisopropylammonium bromide, CrystEngComm. 15 (5) (2013) 940–944.

6. Stukova E., Meredelina T., Baryshnikov S., Milinskiy A., Size effects in a ferroelectric NH_4IO_3 , Ferroelectrics. 539 (1) (2019) 33–38.

7. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu., et al., Impact of nanoconfinement on the diisopropylammonium chloride ($C_6H_{16}CIN$) organic ferroelectric, Phase Transitions. 91 (3) (20 (2018) 293–300.

8. **Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Meredelina T.A.,** Ferroelectric properties of composites based on diisopropylammonium bromide and lead titanate, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 12 (4)

Received 23.05.2020, accepted 02.06.2020.

(2019) 17-24.

9. Lines M.E., Glass A.M., Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford, 1977.

10. **Ginzburg V.L.,** Phase transitions in ferroelectrics: some historical remarks, Physics –Uspekhi. 44 (10) (2001) 1037–1043.

THE AUTHORS

STUKOVA Elena V.

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

BARYSHNIKOV Sergey V.

Blagoveschensk State Pedagogical University 104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation svbar2003@list.ru