

УДК 537.226

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ИОДИДЕ ДИИЗОПРОПИЛАММОНΙΑ

© 2020 г. А. Ю. Милинский<sup>1, \*</sup>, С. В. Барышников<sup>1, 2</sup>, Е. В. Чарная<sup>3</sup>, И. В. Егорова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Благовещенский государственный педагогический университет”, Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Амурский государственный университет”, Благовещенск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Представлены результаты исследования диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники для иодида диизопрпиламмония ( $C_6H_{16}NI$ ) в интервале от 300 до 440 К. Обнаружено, что при первом прогреве наблюдается один фазовый переход при  $T = 381$  К, без возникновения сегнетоэлектрической фазы. Предварительный прогрев образца выше 420 К приводит к формированию сегнетоэлектрического состояния в интервале 363 и 378 К. При охлаждении сегнетоэлектрическая фаза возникает при 361 К и сохраняется вплоть до комнатной температуры. С течением времени (около суток) сегнетоэлектрическая фаза снова переходит в параэлектрическую фазу.

DOI: 10.31857/S0367676520090240

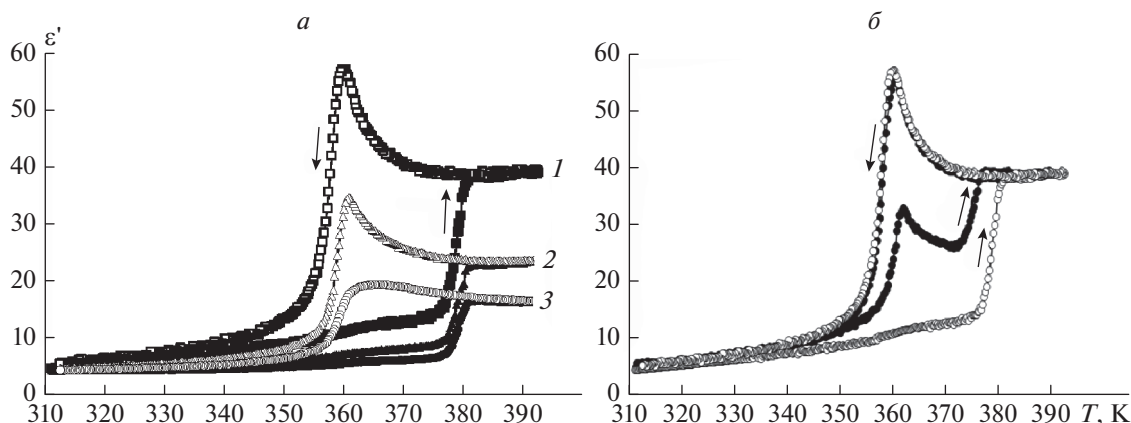
Органические сегнетоэлектрики семейства диизопрпиламмония можно рассматривать как альтернативу классическим сегнетоэлектрикам на основе свинца в связи с большим значением спонтанной поляризации, относительно высокой температурой плавления и экологической безопасностью [1–7]. Благодаря этим свойствам сегнетоэлектрики семейства диизопрпиламмония являются потенциальными материалами для применения в органической микроэлектронике [8]. К таким соединениям относятся: диизопрпиламмония хлорид ( $C_6H_{16}NCl$ ), сокращенно DIPAC  $P_s \sim 8.2$  мкКл · см<sup>-2</sup>,  $T_c = 440$  К [1, 2]; диизопрпиламмония бромид ( $C_6H_{16}NBr$ ), сокращенно DIPAB  $P_s \sim 23$  мкКл · см<sup>-2</sup>,  $T_c = 426$  К [3–5]; диизопрпиламмония иодид ( $C_6H_{16}NI$ ), сокращенно DIPAI. Относительно иодида диизопрпиламмония, в литературе имеются противоречивые сведения [6, 7]. В работе [6] были получены монокристаллы DIPAI, обладающие спонтанной поляризацией  $P_s \sim 33$  мкКл · см<sup>-2</sup> и температурой Кюри 415 К. Однако, авторы [7] при исследовании кристаллов DIPAI не обнаружили в нем сегнетоэлектрическое состояние.

Целью работы являлось установление условий формирования сегнетоэлектрической фазы DIPAI методами нелинейной диэлектрической спектро-

скопии (НДС) и дифференциального термического анализа (ДТА).

При комнатной температуре DIPAI принадлежит к орторомбической неполярной хиральной пространственной группе  $P2_12_12_1$  [6, 7]. Однако при нагревании в зависимости от растворителя, в котором происходила перекристаллизация DIPAI, возможны два сценария. Согласно работе [6], в которой в качестве растворителя использовался этанол, увеличение температуры до 369 К приводит к возникновению полярной моноклинной фазы с симметрией  $P2_1$ , стабильной до 415 К. Выше 415 К DIPAI переходит в неполярную моноклинную фазу  $P2_1/m$ . В процессе охлаждения при 407 К наблюдается фазовый переход, при котором DIPAI превращается из  $P2_1/m$  в полярную моноклинную фазу с симметрией  $P2_1$  и остается в этом состоянии вплоть до комнатной температуры.

При использовании в качестве растворителя раствора этанол–метанол (1 : 1) авторы работы [7] не обнаружили в полученных образцах полярной фазы  $P2_1$ . При нагреве образца до температуры 376 К происходил фазовый переход из неполярной орторомбической фазы  $P2_12_12_1$  в неполярную моноклинную фазу  $P2_1/m$ .



**Рис. 1.** Зависимости  $\epsilon'(T)$  для поликристаллического образца DIPAI полученные при первом проходе до 390 К на частотах 1 кГц – 1, 10 кГц – 2 и 100 кГц – 3 (а). Зависимости  $\epsilon'(T)$  для поликристаллического образца DIPAI полученные на частоте 1 кГц при первом нагреве до 390 К (светлые символы) и после прогрева до 420 К (темные символы) (б).

В наших исследованиях иодид диизопропиламина был получен реакцией диизопропиламина с водным раствором иодоводородной кислоты (мольное соотношение 1 : 1). В работе использовались диизопропиламин (Sigma-Aldrich, 99.95%) и HI (Scharlau chemie S.A., 57.0%). Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин. Далее раствор фильтровался, и твердый остаток (DIPAI) перекристаллизовывался из горячего этилового спирта при 350 К. В процессе испарения растворителя наблюдалось образование игольчатых бесцветных кристаллов иодида диизопропиламина, которые сушили в эксикаторе над хлоридом кальция. Образовавшийся после сушки кристаллический порошок промывался диэтиловым эфиром и снова сушился над хлоридом кальция. Согласно рентгеновскому спектру, иодид диизопропиламина при комнатной температуре находится в орторомбической фазе  $P2_12_1$  (карточка CCDC 1518484). Для исследования диэлектрической проницаемости порошок DIPAI прессовался в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной около 1.5 мм при давлении 7500 кг/см<sup>2</sup>. Для исследования методом ДТА использовался порошок DIPAI.

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости проводилось с использованием цифрового измерителя иммитанса E7–25 с частотным диапазоном 20–10<sup>6</sup> Гц. Для получения электродов использовалась серебряная паста. Температура определялась с помощью электронного термометра ТС–6621 с хромель–алюмелевой термопарой. Сигнал ДТА исследовался с использованием Linseis STA PT 1600. Измерения проводились в температурном интервале от 300 до 440 К. Скорость нагрева–охлаждения составляла 1 К/мин.

Установка для исследований нелинейных диэлектрических свойств включала в себя генератор гармонических колебаний с рабочей частотой

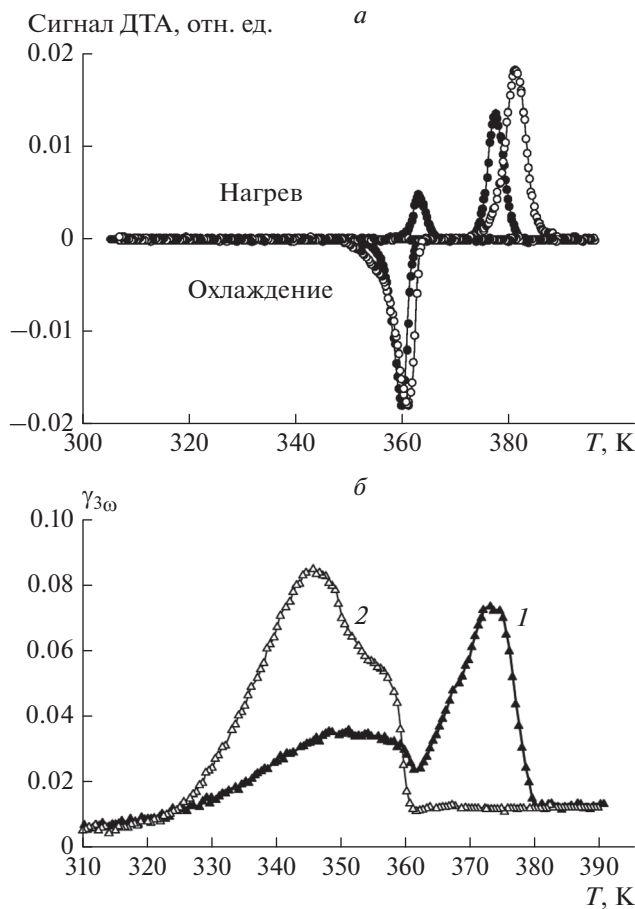
2 кГц. Напряженность электрического поля для образцов DIPAI в процессе измерения составляла около 80 В/мм. Коэффициент третьей гармоники  $\gamma_{3\omega}$  определялся как отношение амплитуды третьей гармоники к амплитуде основного сигнала. Более подробно метод описан в [9, 10].

Результаты исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для образцов DIPAI на разных частотах представлены на рис. 1а. При первом нагреве до 390 К на зависимостях  $\epsilon'(T)$  наблюдается одна аномалия, при температуре 381 К, соответствующая переходу из орторомбической фазы  $P2_12_1$  в моноклинную фазу  $P2_1/m$  [7]. При охлаждении температура перехода соответствует 361 К. Рост частоты приводит к уменьшению  $\epsilon'(\omega)$ , что совпадает с данными для монокристаллов DIPAI [7].

Было обнаружено, что температурная предистория меняет последовательность фазовых переходов в поликристаллическом образце DIPAI. Предварительный отжиг образцов выше 420 К приводит к появлению двух фазовых переходов в режиме нагрева с температурами 363 и 378 К (рис. 1б).

Результаты исследования поликристаллического DIPAI методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве и охлаждении для первого нагрева до 390 К и после отжига до температуры 420 К приведены на рис. 2а. Как видно из рисунка, последовательность фазовых переходов на температурной оси меняется в зависимости от предварительной тепловой обработки. Аномалии сигнала ДТА для поликристаллического образца соответствуют температурам фазового перехода, определенным по данным диэлектрических измерений на рис. 1.

Наличие двух фазовых переходов для поликристаллического DIPAI, вероятно, связано с формированием промежуточной сегнетоэлектрической



**Рис. 2.** Температурная зависимость сигнала ДТА поликристаллического DIPAI. Незаполненные символы соответствуют первому проходу до 390 К, заполненные символы – нагреву после отжига образца до 420 К (а). Зависимости  $\gamma_{3\omega}(T)$  для образца поликристаллического DIPAI полученные после отжига образца до 420 К при нагреве (1) и охлаждении (2) (б).

фазы  $P2_1$ , согласно работе [6]. Для проверки данного предположения были исследованы нелинейные свойства образца DIPAI при первом проходе до 390 К и после нагрева до 420 К. Согласно полученным результатам, при первом проходе до 390 К коэффициент третьей гармоники в процессе нагрева и охлаждения слабо зависит от температуры (рис. 2б), тогда как после предварительного прогрева до 420 К резкий рост коэффициента  $\gamma_{3\omega}$  начинается при 363 К и заканчивается при 378 К. В процессе охлаждения резкий рост  $\gamma_{3\omega}$

начинается при 361 К. Указанные значения температур согласуются с данными, полученными при исследовании температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и сигнала ДТА. Следует отметить, что значение коэффициента третьей гармоники при нагреве до температуры 360 меньше, чем при охлаждении, что может указывать на частичный переход DIPAI в параэлектрическую фазу. Выдержка образца при комнатной температуре более суток полностью переводит DIPAI в параэлектрическую фазу и коэффициент  $\gamma_{3\omega}$  не растет при нагревании вплоть до температуры фазового перехода при 363 К.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено влияние температурной предыстории на возникновение сегнетоэлектрического состояния в поликристаллических образцах DIPAI. После предварительного нагрева выше 420 К в образцах формируется сегнетоэлектрическая фаза в интервале температур 363–378 К. В процессе охлаждения сегнетоэлектрическое состояние существует ниже 361 К и при выдержке образца при комнатной температуре более суток полностью исчезает.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-03004.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu D.-W., Zhang W., Cai H.-L. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 5658.
2. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu. et al. // Phase Transit. 2018. V. 91. P. 293.
3. Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y. et al. // Science. 2013. V. 339. P. 425.
4. Piecha A., Gagor A., Jakubas R., Szklarza P. // Cryst. Engin. Commun. 2013. V. 15. P. 940.
5. Баришников С.В., Милинский А.Ю., Чарная Е.В., Егорова И.В. // Физ. тв. тела. 2019. Т. 61. № 2. С. 273; Baryshnikov S.V., Milinskii A.Yu., Charnaya E.V., Egorova I.V. // Phys. Sol. St. 2019. V. 61. № 2. P. 134.
6. Saripalli R.K., Diptikanta S., Prasad S. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 114101.
7. Piecha-Bisiorek A., Gagor A., Isakov D. et al. // Inorg. Chem. Front. 2017. V. 4. P. 553.
8. Yahia I.S., Zahrani H.Y., Alamri F.H. et al. // Phys. B. 2018. V. 543. P. 46.
9. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y.J. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 3339.
10. Баришников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 594; Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskii A.Yu. et al. // Phys. Sol. St. 2012. V. 54. P. 636.