УДК 537.226

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ ТИТАНАТА БАРИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ БРОМИДА ДИИЗОПРОПИЛАММОНИЯ В КОМПОЗИТАХ (C₆H₁₆NBr)_{1 – x}/(BaTiO₃)_x

© 2020 г. Е. В. Стукова^{1, *}, Е. Ю. Королева², С. В. Барышников³, А. В. Сахненко¹

 $^{1}\Phi$ едеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Амурский государственный университет", Благовещенск, Россия

 $^2\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования

"Благовещенский государственный педагогический университет", Благовещенск, Россия

*E-mail: lenast@bk.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г. После доработки 29.04.2020 г. Принята к публикации 27.05.2020 г.

Приведены результаты диэлектрических исследований и дифференциального термического анализа сегнетоэлектрического композита ($C_6H_{16}NBr$)_{1 – x}/(BaTiO₃)_x (x = 0.1, 0.2) Показано, что добавление не менее 10 объемных процентов частиц включений титаната бария приводит к изменению последовательности фазовых переходов $C_6H_{16}NBr$.

DOI: 10.31857/S0367676520090343

Одним из наиболее перспективных направлений исследований последнего времени в области сегнетоэлектричества является создание сегнетоэлектрических композитов, свойства которых могут превосходить свойства однородных материалов. Как известно, наличие сегнетоэлектрического состояния в кристаллах связано с присутствием в них дальнодействующего диполь-дипольного взаимодействия. Учет этого взаимодействия позволяет описывать разбиение сегнетоэлектрических кристаллов на домены, а также учесть влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков [1-3]. В отличие от кристаллов и сегнетоэлектрических твердых растворов в композитах дипольные частицы находятся на значительных расстояниях (порядка нескольких микрон), в связи с чем электрические взаимодействия в таких структурах проявляются слабее. Однако, как было показано в ряде работ, в композитах электрические взаимодействия также играют существенную роль (см. [4-7] и ссылки в них). В частности, было установлено, что для сегнетоэлектрических композитов $(KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x, (KNO_3)_{1-x}/(KNbO_3)_x$ наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия [4, 5]. Для композитов (NaNO₂)_{1 - x}/(BaTiO₃)_x эффект взаимодействия приводит к увеличению температурного диапазона существования несоразмерной фазы нитрита натрия [6]. В [7] обнаружен значительный сдвиг температуры Кюри для $AgNa(NO_2)_2$ в композите $[AgNa(NO_2)_2]_{0.9}/[BaTiO_3]_{0.1}$.

В последние годы был открыт ряд органических соединений с полярной точечной группой при комнатной температуре и относительно высокой точкой плавления (~450 К). К таким сегнетоэлектрикам относятся: C₆H₁₆NCl – диизопропиламмония хлорид (DIPAC) P_s ~ 8.2 мкКл/см², $T_c = 440 \text{ K} [8]; C_6 H_{16} \text{NBr} - диизопропиламмония}$ бромид (DIPAB) *P_s* ~ 23 мкКл/см², *T_c* = 426 К [9]; С₆Н₁₆NI – диизопропиламмония иодид (DIPAI) $P_s \sim 5.17$ мкКл/см², $T_c = 378$ К [10]. В частности, C₆H₁₆NBr имеет спонтанную поляризацию по величине близкую к поляризации титаната бария, высокую температуру Кюри и демонстрирует хороший пьезоэлектрический отклик. Эти характеристики делают его альтернативой перовскитоподобным сегнетоэлектрикам и сегнетоэлектрическим полимерам.

В данной работе впервые получены экспериментальные результаты по исследованию влияния частиц BaTiO₃ на температуры фазовых переходов и диэлектрические свойства композита $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ для x = 0.10 и 0.20.

При комнатной температуре $C_6H_{16}NBr$ может существовать в двух различных полиморфных фазах с пространственной симметрией $P2_1$ или $P2_12_12_1$

в зависимости от условий получения и термальной истории [9]. Моноклинная фаза с симметрией Р2₁ является сегнетоэлектрической. При температуре около 425 К она претерпевает структурный переход в неполярную моноклинную фазу с симметрией P2₁/m. Сегнетоэлектрический переход в C₆H₁₆NBr относится к переходам первого рода. Вторая, стабильная при комнатной температуре, фаза имеет ромбическую симметрию с пространственной группой P2₁2₁2₁ и не является сегнетоэлектрической. При нагреве она также переходит в неполярную моноклинную фазу $P2_1/m$, но с образованием промежуточной полярной структуры с симметрией *P*2₁, которая существует в интервале примерно от 421 до 425 К. В процессе охлаждения при 418 К структура C₆H₁₆NBr меняется непосредственно с P2₁/m на P2₁ и ромбическая фаза больше не образуется. В наших исследованиях бромид диизопропиламмония был получен реакцией диизопропиламина с 48%-ным водным раствором HBr (молярное соотношение 1:1) по методике, приведенной в [11], с последующей перекристаллизацией из метилового спирта при комнатной температуре.

В титанате бария наблюдаются три фазовых перехода, сопровождающиеся изменением структуры и свойств. Выше 393 К ВаТіО₃ имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Эта параэлектрическая модификация относится к пространственной группе Рт3т. При температуре 393 К происходит фазовый переход, и до температуры 278 К ВаТіО₃ является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса Р4тт. При искажении формы ячейки скачком возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от $P_s = 18$ мкКл/см² при точке Кюри до 26 мкКл/см² при комнатной температуре. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и является примером многоосного сегнетоэлектрика [12].

Для проведения исследований использовались образцы $C_6H_{16}NBr$ с добавкой $BaTiO_3$ в соотношении 10 и 20 об. %. Образцы получались тщательным перемешиванием порошков и прессовались при давлении 10000 кг/см². Средний размер микрокристаллов в композите составлял 3–10 мкм, образцы для измерений имели форму дисков диаметром 12 мм и толщиной 1.5–2 мм.

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости применялся широкополосный диэлектрический спектрометр Novocontrol BDS-80 с диапазоном частот от 0.1 Гц до 10 МГц. В качестве электродов использовалась серебреная паста. Исследования проводились в температурном интервале от 300 до 440 К в автоматическом режиме со скоростью нагрева 1 К/мин. Точность определения температуры составляла 0.1 К. Погрешность



Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца C_6H_{16} NBr при нагреве (темные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры) на частотах: 1 - 7.3 Гц, 2 - 1.8 кГц.

измерения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов не превышала 5%.

Тепловые измерения проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра ZL-3047A. Скорость нагрева—охлаждения составляла 2 К/мин. Измерения осуществляли в автоматическом режиме с записью на компьютер с интервалом в 1 К. Температура образца контролировалась с точностью 0.1 К.

Результаты исследований диэлектрической проницаемости ε'(Τ) для поликристаллических образцов C₆H₁₆NBr на низких частотах представлены на рис. 1. Из них следует, что для C₆H₁₆NBr на частотах порядка нескольких Герц температура фазового перехода совпадает с минимумом $\varepsilon'(T)$. Подобная зависимость наблюдается, когда значительный вклад в диэлектрическую проницаемость дает подвижная доменная структура и минимум $\varepsilon'(T)$ обусловлен обращением в ноль спонтанной поляризации [13]. При увеличении частоты (выше 10³ Гц) основной вклад в поляризацию дает ионная поляризация [9]. На рис. 2 представлены кривые дифференциального термического анализа (ДТА) для данного образца. Из данных ДТА и диэлектрических измерений следует, что $C_6 H_{16} NBr$ при комнатной температуре находится в сегнетоэлектрической фазе (с симметрией $P2_1$), при $T_c = 421.6$ К переходит в парафазу (с симметрией $P2_1/m$), а при охлаждении, ниже $T_c = 419$ K, снова возвращается в полярное состояние (с симметрией P2₁).

Для композитов (C₆H₁₆NBr)_{1 – x}/(BaTiO₃)_x при x = 0.10 на кривых є'(*T*) и на кривых сигнала ДТА при нагреве появляется две аномалии, в отличие от чистого C₆H₁₆NBr, и одна – при охлаждении. На основании результатов диэлектрических измерений (рис. 3*a*) и кривой ДТА (рис. 4) можно предположить, что для (C₆H₁₆NBr)_{0.90}/(BaTiO₃)_{0.10} при комнатной температуре реализуется параэлектрическая



Рис. 2. Зависимость сигнала ДТА для образца C₆H₁₆NBr (положительный сигнал – нагрев, отрицательный – охлаждение).

фаза с симметрией $P2_12_12_1$, при T = 422 К образец переходит в сегнетоэлектрическое состояние (с симметрией $P2_1$), а выше T = 426 К – в неполярное состояние (с симметрией $P2_1/m$). При охлаждении, ниже T = 420 K, C₆H₁₆NBr в составе композита переходит в сегнетоэлектрическую фазу (с симметрией $P2_1$), которая по истечение времени (более суток) снова переходит в параэлектрическую фазу с симметрией P2₁2₁2₁. Стоит отметить, что определение температур фазовых переходов по максимуму диэлектрической проницаемости не является точным, т.к. для композитов $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ температура максимума зависит от частоты и меняется от 419.8 К на частоте 1 Ги до 424.5 К на частоте 500 кГц, в то время как по калориметрическим измерениям это значение соответствует 426.5 К. Такое поведение, связанное с зависимостью температуры максимума диэлектрической проницаемости от частоты, характерно для сегнетоэлектриков с релаксационной поляризацией. Аналогичное поведение наблюдается и для композита $(C_6H_{16}NBr)_{0.80}/(BaTiO_3)_{0.20}$ (рис. 36), но, в отличие от $(C_6H_{16}NBr)_{0.90}/(BaTiO_3)_{0.10}$, амплитуда дополнительного максимума на кривой ДТА при нагреве больше (рис. 4).

Наблюдаемые отличия свойств композита $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ от чистого $C_6H_{16}NBr$ можно объяснить тем, что в случае смеси сегнетоэлектриков свободная энергия представляется как энергия системы сегнетоэлектрических частиц с учетом взаимодействия между ними. Эти взаимодействия могут быть механическими (упругие напряжения на границах) или электрическими (диполь-дипольное взаимодействие между частицами). Для оценки влияния механических напряжений исследовались образцы (C₆H₁₆NBr)_{0.90}/(BaTiO₃)_{0.10} полученные при разных давлениях 60000 и 10000 кг/см². При этом отличий на кривых ДТА обнаружено не было, поэтому, на наш взгляд, наиболее вероятной причиной появления дополнительного максимума является электрическое взаимодействие, которое в сегнетоэлектрических системах существенно и действует на значительных расстояниях [15]. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия в системах с готовыми или индуцированными диполями имеет разную величину. Так, если BaTiO₃ и С₆Н₁₆NBr находятся в сегнетоэлектрической фазе, взаимодействуют две системы с готовыми дипольными моментами. Энергия взаимодействия (энергия Кеезома) будет определяться соотношением [14]:

$$\Delta F_{1} = \sum_{i,j} \iint_{V} \left[\frac{\vec{p}_{i} \vec{p}_{j}}{r_{ij}^{3}} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \vec{p}_{i})(\vec{r}_{ij} \vec{p}_{j})}{r_{ij}^{5}} \right] dV_{i} dV_{j},$$



Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ при x = 0.1 (*a*) и 0.2 (*б*) при нагреве (темные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры) на частотах: 1 - 7.3 Гц, 2 - 1.8 кГц.



Рис. 4. Зависимость сигнала ДТА для образцов $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ при x = 0.1 (ромбы) и 0.2 (треугольники) (положительный сигнал – нагрев, отрицательный – охлаждение).

где V_i , V_j и \vec{p}_i , \vec{p}_j — объемы и поляризация частиц $C_6H_{16}NBr$ и BaTiO₃ соответственно, r_{ij} — является экстраполяционной длиной, которая определяется распределением частиц в образце. В зависимости от ориентации дипольных моментов частиц энергия диполь-дипольного взаимодействия может как увеличивать, так и уменьшать свободную энергию системы. В то время как, если $C_6H_{16}NBr$ находятся в сегнетофазе, а BaTiO₃ — в парафазе, готовые дипольные моменты микрочастиц $C_6H_{16}NBr$ взаимодействуют с индуцированными дипольными моментами BaTiO₃ (энергия Дебая). В этом случае энергия взаимодействия частиц будет определяться соотношением [16]:

$$\Delta F_2 = \sum_{i,j} \iint_{V} \frac{\chi_i p_j^2}{r_{ij}^6} dV_i dV_j,$$

где χ_i — поляризуемость BaTiO₃, а p_j — поляризация частиц C₆H₁₆NBr. Эта энергия имеет меньшую величину и убывает пропорционально шестой степени расстояния, однако за счет больших значений поляризуемости частиц титаната бария в этой температурной области может давать определяющий вклад в свободную энергию системы.

Из результатов диэлектрических измерений и данных ДТА можно сделать предположение, что до-

бавление в диизопропиламмония бромида ≥ 10 объемных процентов титаната бария приводит к возникновению в композите (C₆H₁₆NBr)_{1-x}/(BaTiO₃)_x дополнительного фазового перехода. С увеличением содержания титаната бария амплитуда сигнала ДТА, соответствующая дополнительному максимуму, возрастает тогда, как амплитуда сигнала основного максимума уменьшается. Природа дополнительного фазового перехода пока неясна и требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (про-ект № 19-29-03004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Исупов В.А. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 6. С. 1056; Isupov V.A. // Phys. Sol. St. 2003. V. 45. № 6. P. 1107.
- 2. Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 3. С. 947; Vugmeister B.E., Glinchuk M.D. // JETP. 1980. V. 52. № 3. P. 482.
- 3. Вуемейстер Б.Е., Глинчук М.Д. // УФН. 1985. Т. 146. № 3. С. 459; Vugmeister B.E., Glinchuk M.D. // Phys. Usp. 1985. V. 28. № 7. Р. 589.
- 4. *Stukova E.V., Baryshnikov S.V.* // Inorg. Mater. 2011. V. 2. № 5. P. 434.
- 5. Стукова Е., Барышников С. // Персп. матер. 2011. № 13. С. 801.
- Baryshnikov S., Stukova E., Koroleva E. // Compos. B. 2014. V. 66. P. 190.
- Baryshnikov S., Milinskiy A., Stukova E. // Ferroelectrics. 2018. V. 536. P. 91.
- Fu D.-W., Zhang W., Cai H.-L. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 5658.
- Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y. et al. // Science. 2013. V. 339. P. 425.
- 10. *Jiang C., Tong W.-Y., Lin H. et al.* // Phys. Stat. Sol. A. 2017. V. 214. Art. № 1700029.
- Piecha A., Gagor A., Jakubas R. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2013. V.15. P. 940.
- 12. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- Кушнарев П.И., Масловская А.Г., Барышников С.В. // Изв. вузов. Физ. 2011. Т. 54. № 1. С. 78.
- Charnaya E., Pirozerskii A., Tien C. // Ferroelectrics. 2007. V. 350. P. 75.
- 15. Westphal M.J. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 5. P. 3131.
- Стукова Е., Шацкая Ю., Барышников С. // НТВ СПбГУ. 2010. № 1. С. 36.