

06,11

Эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков $C_6H_{16}NBr$ и $PbTiO_3$

© С.В. Барышников^{1,2}, А.Ю. Милинский^{1,¶}¹ Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия² Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

¶ E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2020 г.

В окончательной редакции 25 мая 2020 г.

Принята к публикации 10 июня 2020 г.

Представлены результаты исследований фазовых переходов в смеси порошков $C_6H_{16}NBr$ (DIPAB) и $PbTiO_3$ и композитов $xPbTiO_3-(1-x)C_6H_{16}NBr$ при значениях x от 0.05 до 0.45 методом дифференциального термического анализа. Приведено сравнение сигнала дифференциального термического анализа и температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ композитов $xPbTiO_3-(1-x)C_6H_{16}NBr$. Показано, что добавка титаната свинца к $C_6H_{16}NBr$ приводит к появлению новых фазовых переходов как в композитах, так и в смесях порошков.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, композит, бромид диизопропиламмония, DIPAB, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50062.114

1. Введение

Большой интерес к исследованию композитных соединений вызван тем, что такие структуры могут иметь необычные свойства по сравнению с однородными материалами. Одной из целей таких исследований является выявление изменений свойств микро- и наночастиц в смесях. Согласно существующим представлениям, причиной сегнетоэлектрического состояния в кристаллах является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие, которое отвечает за разбиение кристаллов на домены и влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков [1–3]. Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы [2,3]. В отличие от кристаллов, в сегнетоэлектрических композитах дипольные частицы расположены на значительных расстояниях, однако, в ряде работ ([4–8]) было установлено, что и для таких систем возможно взаимное влияние компонентов на свойства друг друга. Для сегнетоэлектрических композитов $xBaTiO_3-(1-x)KNO_3$, $xKNbO_3-(1-x)KNO_3$ наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия [4,5]. Для композитов $xBaTiO_3-(1-x)NaNO_2$ эффект взаимодействия приводит к увеличению температурного диапазона существования несогласованной фазы нитрата натрия [6]. В [7] обнаружен значительный сдвиг температуры Кюри для $AgNa(NO_2)_2$ в композите $0.1BaTiO_3-0.9AgNa(NO_2)_2$. В [8] показано, что механизмы влияния частиц внед-

рения на температуру Кюри тиомочевины в композитах $0.1BaTiO_3-0.9SC(NH_2)_2$, $0.1PbTiO_3-0.9SC(NH_2)_2$ и $0.1LiNbO_3-0.9SC(NH_2)_2$ зависит не только от спонтанной поляризации внедренных частиц, но и от их диэлектрической проницаемости.

В последние годы было открыто несколько органических сегнетоэлектриков, принадлежащих семейству солей $C_6H_{16}NA$, где A обозначает Cl^- , Br^- и I^- [9–11]. К таким сегнетоэлектрикам относятся хлорид диизопропиламмония (DIPAC), характеризующийся спонтанной поляризацией $P_s \sim 8.2 \mu C \times cm^{-2}$ и температурой Кюри $T_c = 440 K$ [9], бромид диизопропиламмония (DIPAB) со значениями $P_s \sim 23 \mu C \times cm^{-2}$, $T_c = 426 K$ [10] и иодид диизопропиламмония (DIPAI), у которого $P_s \sim 5.17 \mu C \times cm^{-2}$, а $T_c = 378 K$ [11]. В частности, DIPAB имеет спонтанную поляризацию близкую к титанату бария, высокую температуру Кюри и демонстрирует хороший пьезоэлектрический отклик. Эти характеристики делают его альтернативой перовскитоподобным сегнетоэлектрикам. В отличие от композитов, в порошках дипольные частицы расположены на значительно больших расстояниях, в этой связи возникает вопрос, будут ли электрические взаимодействия между частицами оказывать влияние на их свойства.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния частиц $PbTiO_3$ на температуры фазовых переходов $C_6H_{16}NBr$ в смеси порошков бромид диизопропиламмония и титаната свинца методом дифференциального термического анализа (ДТА). Для сравнения используются композиты $xPbTiO_3-(1-x)C_6H_{16}NBr$ тех же составов.

2. Образцы и методика эксперимента

При комнатной температуре в зависимости от условий получения и термальной истории $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ (DIPAB) может существовать в двух различных полиморфных фазах с пространственной симметрией $P2_1$ или $P2_12_12_1$ [10]. Моноклинная фаза с симметрией $P2_1$ является сегнетоэлектрической с $P_s \sim 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. При температуре около $T_c \sim 425 \text{ K}$ она претерпевает структурный переход в неполярную моноклинную фазу с симметрией $P2_1/m$. Вторая стабильная при комнатной температуре фаза имеет ромбическую симметрию с пространственной группой $P2_12_12_1$ и сегнетоэлектрически неактивна. При нагреве она также переходит в неполярную моноклинную фазу $P2_1/m$, но с образованием промежуточной полярной структуры с симметрией $P2_1$, которая существует в интервале примерно от 421 до 425 K. В процессе охлаждения при 418 K структура DIPAB меняется с $P2_1/m$ на $P2_1$, и ромбическая фаза больше не образуется.

В настоящей работе бромид диизопропиламмония был получен реакцией диизопропиламина с 48%-ым водным раствором HBr (эквиволярное соотношение) по методике, приведенной в [12], с последующей перекристаллизацией в метиловом спирте при комнатной температуре. Согласно спектру рентгеновской дифракции, при комнатной температуре DIPAB имел сегнетоэлектрическую структуру $P2_1$ (карточка CCDC № 770675).

Титанат свинца является классическим сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_c = 763 \text{ K}$. При комнатной температуре PbTiO_3 находится в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе с $P_s \sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [13].

Для исследования использовались порошки PbTiO_3 (с частицами размером $\sim 1 \mu\text{m}$) и DIPAB ($\sim 10 \mu\text{m}$). Композитные образцы (содержащие от 5 до 45 объемных % PbTiO_3) были получены путем тщательного перемешивания и прессования порошков при давлении $\sim 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$. Образцы имели форму дисков диаметром 10 mm и толщиной 1.5 mm; на их поверхность наносились серебряные электроды.

Для регистрации сигнала ДТА использовался синхронный термоанализатор Linseis STA PT 1600, позволяющий одновременно проводить исследования по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости композитов применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном 20–10⁶ Hz и рабочим напряжением 0.7 V. Температура определялась с помощью электронного термометра TC-6621 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность определения температуры составляла 0.1 K. Исследования проводились в режиме „нагрев–охлаждение“ со скоростью 1 K/min в интервале от комнатной температуры до 440 K.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны температурные зависимости сигнала ДТА для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 . При x

от 0 до ~ 0.1 наблюдается один структурный переход при температурах $T_1 \approx 424 \text{ K}$ в режиме нагрева и $T_2 \approx 421 \text{ K}$ в режиме охлаждения. Температурный гистерезис обусловлен переходом первого рода. Увеличение содержания титаната свинца выше $x = 0.1$ приводит к появлению дополнительных, более широких аномалий на кривых ДТА при T_3 в режиме нагрева и при T_4 в режиме охлаждения. Четыре аномалии на кривых ДТА четко наблюдаются до значений $x \approx 0.4$, и при содержании титаната свинца $x = 0.45$ сигнал ДТА имеет аномалии только при температурах T_3 и T_4 .

Для композитов аномалии ДТА наблюдаются при тех же температурах, что для порошков (с точностью до 1 K). Разница заключается лишь в том, что четыре перехода существуют в интервале x от 0.1 до 0.35.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ композита $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{DIPAB}$ при различных x представлены на рис. 2. Из зависимостей $\epsilon'(T)$ следует, что по данным диэлектрических измерений в интервале от $x \approx 0.1$ до 0.3 наблюдаются две аномалии в режиме нагрева при T_1 и T_3 и две в режиме охлаждения при T_2 и T_4 . При увеличении содержания PbTiO_3 до $x = 0.35$ наблюдаются только две аномалии при температурах T_3 и T_4 .

На рис. 3 приведены зависимости температур фазовых переходов для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 от концентрации титаната свинца, определенные по кривым ДТА.

Из результатов эксперимента следует, что четыре аномалии на кривых ДТА наблюдаются только в интервале от $x \approx 0.1$ до $x \approx 0.40$. Для композитов исчезновение фазовых переходов при температурах T_1 и T_2 происходит при меньшей концентрации титаната свинца ($x \approx 0.35$).

4. Обсуждение

Для понимания полученных результатов рассмотрим массив малых частиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае свободная энергия системы может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их взаимодействия. Для описания фазового перехода в отдельной частице обычно используется подход, основанный на разложении Ландау [14], где поляризация играет роль параметра порядка.

Таким образом, свободную энергию системы смеси сегнетоэлектрических частиц можно записать в виде

$$F = \sum_i \int_{V_i} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \sum_j \int_{V_j} \left(F_{0j} + \frac{1}{2} \alpha_j P_j^2 + \frac{1}{4} \beta_j P_j^4 + \dots \right) dv_j + \Delta F_{ij}, \quad (1)$$

где F_{0i} и F_{0j} — вклады в свободную энергию, не зависящие от поляризации, для первого и второго сегнетоэлектрика соответственно, α_i , α_j , β_i , β_j — коэффициенты разложения Ландау, P_i — поляризация для частиц

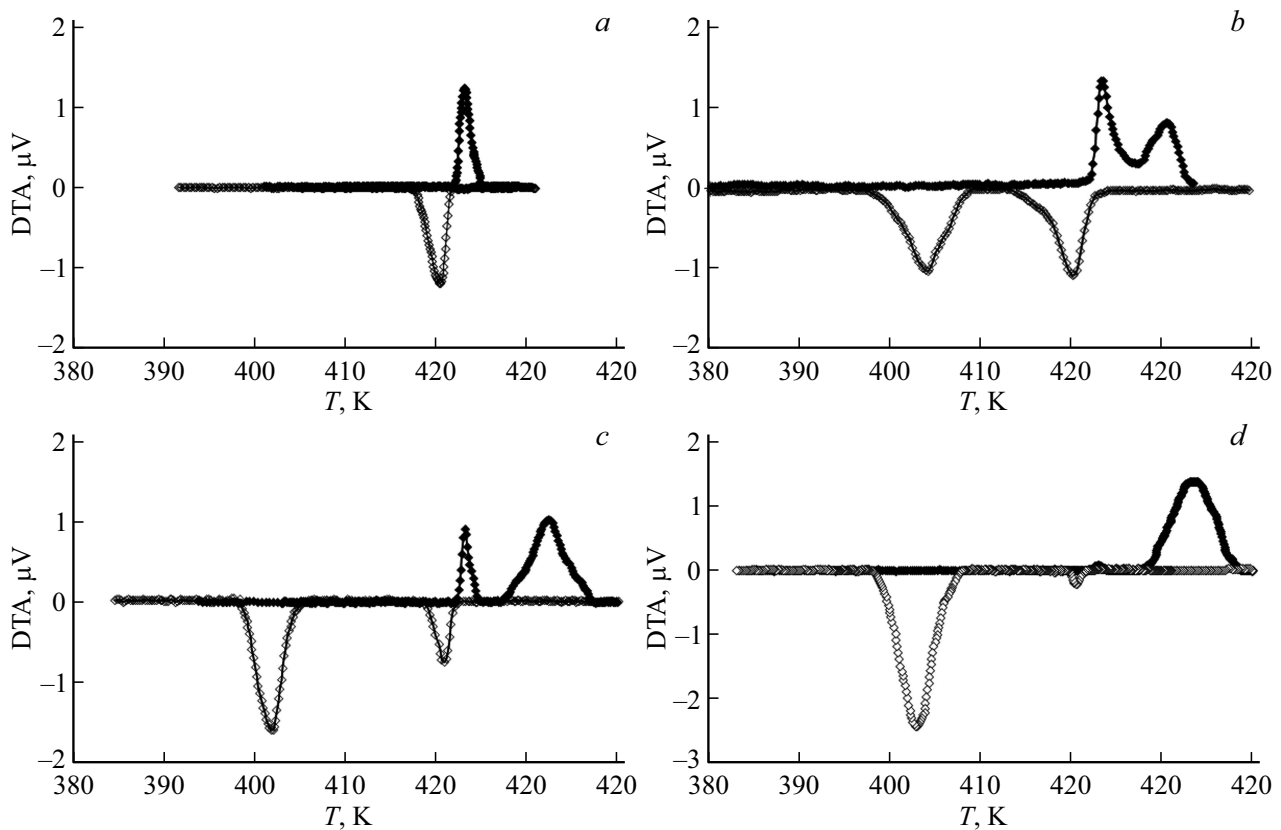


Рис. 1. Сигнал ДТА для смеси порошков DIPAB и $PbTiO_3$ при $x = 0.05$ (a), 0.15 (b), 0.30 (c) и 0.45 (d). Положительный сигнал — нагрев, отрицательный — охлаждение.

первого сорта (допустим DIPAB), а P_j — для частиц второго сорта (допустим $PbTiO_3$); F_{ij} — энергия взаимодействия между частицами, которая в случае порошков может иметь только электрическую природу. Если оценить напряженность электрического поля, создаваемую монодоменной частицей диаметром $1\mu m$ в направлении поляризации на расстоянии в $50\mu m$, то получим $\sim 5 \cdot 10^6$ V/cm для титаната свинца и $\sim 1.9 \cdot 10^6$ V/cm для DIPAB. Энергия электрического взаимодействия между дипольными частицами будет складываться из энергий Кеззома и Дебая. В случае, когда расстояние R между частицами в несколько раз превышает размеры частиц, энергию взаимодействия двух дипольных частиц при условии, что диполи сонаправлены, можно записать в виде

$$F_{12} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2p_1p_2}{R^3} + \frac{\epsilon_1 p_2^2}{\pi R^6} + \frac{\epsilon_2 p_1^2}{\pi R^6} \right], \quad (2)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, R — расстояние между частицами, первое слагаемое — это энергия Кеззома (энергия взаимодействия частиц с готовыми дипольными моментами), второе и третье — энергия Дебая (энергия взаимодействия дипольной и недипольной частиц, обусловленная наведенной поляризацией), а p_1 , p_2 и ϵ_1 , ϵ_2 — дипольные моменты и диэлектрические проницаемости частиц.

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

$$\Delta F_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \left[\iint_{V_i V_j} \left(\frac{2P_i P_j}{R_{ij}^3} \right) dv_i dv_j + \iint_{V_i V_j} \left(\frac{\epsilon_i P_j^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j + \iint_{V_i V_j} \left(\frac{\epsilon_j P_i^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j \right], \quad (3)$$

где под P_i и P_j следует понимать некоторые средние значения поляризации частиц, что обусловлено разбросом дипольных моментов частиц, как по величине, так и по направлению, R_{ij} — расстояние между i -ой и j -ой частицами.

Температуры фазовых переходов в частицах DIPAB будут определяться из условия минимума свободной энергии частиц с учетом взаимодействия

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

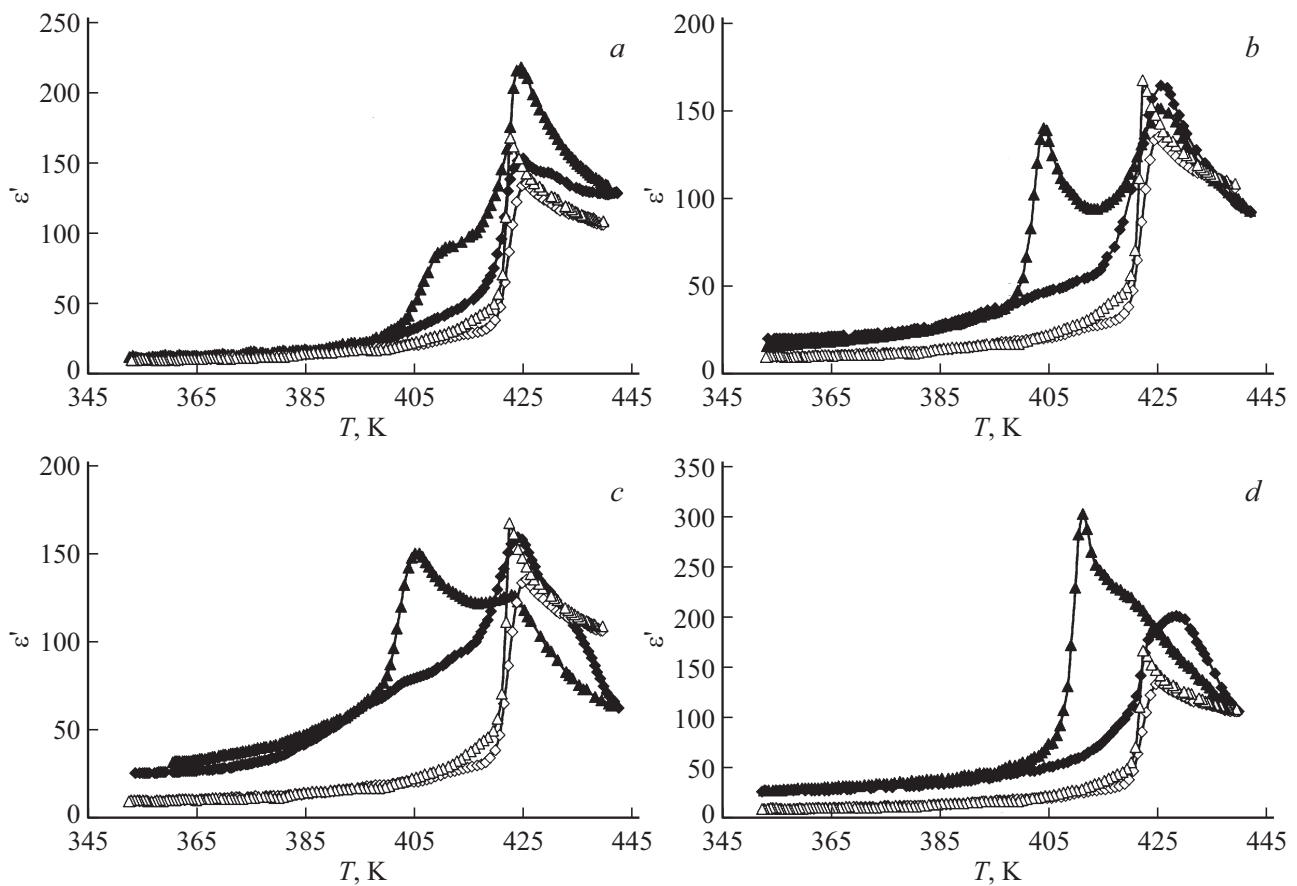


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon''(T)$ для композита $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{DIPAB}$ при $x = 0.10$ (a), 0.20 (b), 0.30 (c) и 0.35 (d) (темные символы) в сравнении с чистым DIPAB (светлые символы). Ромбы соответствуют нагреву, треугольники — охлаждению.

Из соотношений (3) и (4) следует, что температуры фазовых переходов системы частиц в смеси по сравнению с температурой фазового перехода в системе частиц одного сорта будут зависеть от концентрации и размеров частиц, величины их спонтанных поляризаций, степени поляризации частиц внедрения и их диэлектрической проницаемости.

Если проанализировать график зависимости температур фазовых переходов от объемного содержания титаната свинца (рис. 3), можно заключить, что в смеси присутствуют два состояния частиц DIPAB: первые — не имеющие в ближайшем окружении частиц PbTiO_3 , и их фазовые переходы (T_1 и T_2) соответствуют фазовым переходам изолированных частиц DIPAB; вторые — соседствующие с дипольными частицами PbTiO_3 , и их температуры фазовых переходов (T_3 и T_4) будут определяться с учетом энергии взаимодействия. Это следует из того, что амплитуды кривых ДТА для частиц второго сорта увеличиваются с ростом содержания PbTiO_3 , и при $x \approx 0.45$ частиц первого сорта практически не остается. Для частиц второго сорта аномалии на кривых ДТА уширяются, поскольку частицы DIPAB находятся на разных расстояниях от частиц PbTiO_3 и имеют разброс по температурам фазовых переходов. Температуры пере-

ходов T_3 и T_4 слабо зависят от концентрации частиц титаната свинца, что может свидетельствовать о том, что при этих температурах термодинамический потенциал имеет некоторые аномалии, и малое изменение энергии взаимодействия приводит к фазовым переходам.

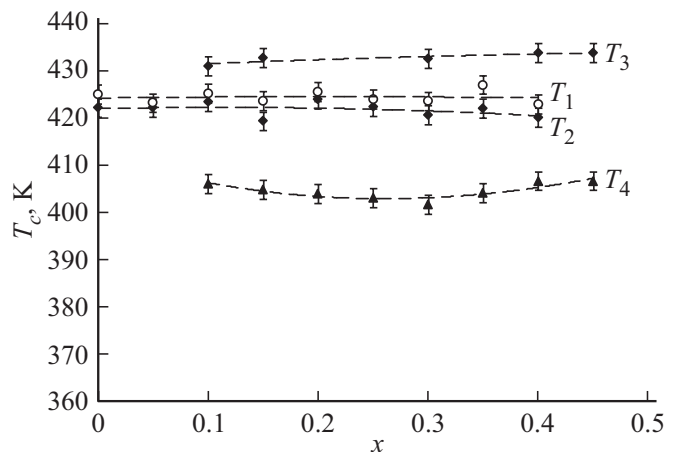


Рис. 3. Температуры фазовых переходов для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 в зависимости от концентрации титаната свинца x , определенные по данным ДТА.

5. Заключение

Как показали проведенные исследования, для смеси порошков $PbTiO_3$ и композитов на основе бромид диизопропиламмония и титаната свинца увеличение объемной доли $PbTiO_3$ приводит к возникновению дополнительных фазовых переходов при нагреве и охлаждении, удельная теплота которых растет с увеличением x . Появление дополнительного фазового перехода можно объяснить электрическим взаимодействием частиц $C_6H_{16}NBr$ и $PbTiO_3$. В отличие от смеси порошков, для композитов энергия диполь-дипольного взаимодействия больше в связи с меньшим расстоянием между частицами. Вследствие этого исчезновение фазовых переходов, соответствующих $PbTiO_3$, происходит при меньшей объемной концентрации $PbTiO_3$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-29-03004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Исупов. ФТТ **45**, 1056 (2003).
- [2] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. ЖЭТФ **79**, 947 (1980).
- [3] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. УФН **146**, 459 (1985).
- [4] E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov. Inorg. Mater.: Appl. Res. **2**, 434 (2011).
- [5] Е.В. Стукова, С.В. Барышников. Перспектив. материалы **13**, 801 (2011).
- [6] S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, E.Yu. Koroleva. Composites B **66**, 190 (2014).
- [7] S. Baryshnikov, A. Milinskiy, E. Stukova. Ferroelectrics **536**, 91 (2018).
- [8] Е.В. Стукова, С.В. Барышников, Е.Ю. Королева, А.Ю. Мишинский. Науч.-тех. вед-ти СПГПУ. Физ.-мат. науки **213**, 21 (2015).
- [9] D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, J.-Z. Ge, Y. Zhang, R.-G. Xiong. Adv. Mater. **23**, 5658 (2011).
- [10] D.-W. Fu, H.-L. Cai, Y. Liu, Q. Ye, W. Zhang, Y. Zhang, X.-Y. Chen, G. Giovannetti, M. Capone, J. Li, R.-G. Xiong. Science **339**, 425 (2013).
- [11] C. Jiang, W.-Y. Tong, H. Lin, C. Luo, H. Peng, C. Duan. Phys. Status Solidi A **214**, 1700029 (2017).
- [12] A. Piecha, A. Gągor, R. Jakubas, P. Szklarz. Cryst. Eng. Commun. **15**, 940 (2013).
- [13] М. Лайнс, А. Гласс Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. / Пер. с англ. под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. Мир, М. (1981). 736 с.
- [14] В.Л. Гинзбург. УФН **171**, 1091 (2001).

Редактор Е.Ю. Флегонтова