

06,11

## Электрические взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков хлорида диизопропиламмония и титаната свинца

© С.В. Барышников<sup>1,2</sup>, А.Ю. Милинский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

<sup>2</sup> Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

E-mail: svbar2003@list.ru, a.milinskiy@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 9 февраля 2021 г.

Принята к публикации 12 февраля 2021 г.

Представлены результаты исследований фазовых переходов в смесях порошков  $C_6H_{16}NCl$  (DIPAC) с  $PbTiO_3$  методом дифференциального термического анализа (ДТА). Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения в интервале от 300 до 440 К. Обнаружено, что электрические взаимодействия между частицами сегнетоэлектриков приводят к появлению дополнительных фазовых переходов для DIPAC в смесях порошков.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, смесь порошков, хлорид диизопропиламмония, DIPAC, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50938.023

### 1. Введение

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 сегнетоэлектрических кристаллов и их твердых растворов в композитах дипольные частицы расположены на значительных расстояниях. Однако, установлено, что и для таких систем возможно взаимное влияние компонентов на свойства друг друга. Для сегнетоэлектрических композитов  $(KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$  и  $(KNO_3)_{1-x}/(KNbO_3)_x$  наблюдается расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия [4,5]. Для композитов  $(NaNbO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$  эффекты взаимодействия приводят к увеличению температурного диапазона существования несогласованной фазы нитрата натрия [6]. В [7] было обнаружено, что эффекты взаимодействия в смесях порошков DIPAC ( $C_6H_{16}NBr$ ) и  $PbTiO_3$  приводят к появлению дополнительных фазовых переходов для DIPAC.

Целью настоящей работы являлось изучение взаимодействия частиц сегнетоэлектриков в смесях порошков DIPAC и  $PbTiO_3$ . Исследование фазовых переходов в смесях проводилось методом дифференциального термического анализа (ДТА).

### 2. Образцы и методика эксперимента

При комнатной температуре хлорид диизопропиламмония ( $C_6H_{16}NCl$ ) кристаллизуется с образованием моноклинной кристаллической решетки с хиральной пространственной группой  $P2_1$ . Его сегнетоэлектрическая активность наблюдается ниже  $T_c \approx 440$  К. Спонтанная поляризация  $P_s$  составляет  $\approx 8.9 \mu C/cm^2$ , коэрцитивное поле  $E_c \approx 9.0 kV \cdot cm^{-1}$ . Выше  $T_c$   $C_6H_{16}NCl$  имеет кристаллическую структуру с пространственной группой  $2/m$  [8].

В нашей работе хлорид диизопропиламмония был получен реакцией диизопропиламина с 30%-ным водным раствором HCl с последующей перекристаллизацией из метилового спирта. Согласно рентгеновскому спектру, полученный хлорид диизопропиламмония при комнатной температуре находился в полярной фазе  $P2_1$ , что соответствует карточке ICDD 00-009-0589. Наблюдаемый фазовый переход является переходом первого рода и имеет  $T_c \approx 439$  К при нагреве и  $\approx 435$  К при охлаждении.

Титанат свинца является классическим сегнетоэлектриком с температурой Кюри  $T_c \approx 763$  К. При комнатной температуре  $PbTiO_3$  находится в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе с  $P_s \sim 60 \mu C/cm^2$  [9]. Для получения образцов использовались порошки DIPAC и  $PbTiO_3$  с частицами размером  $\sim 15-20 \mu m$  и  $\sim 1 \mu m$  соответственно. Порошки DIPAC и  $PbTiO_3$  смешивались в соответствующих пропорциях (5, 10, 20, 30 и 40 vol.%  $PbTiO_3$ ) и тщательно перемешивались.

Для снятия ДТА сигнала полученных смесей порошков использовался синхронный термоанализатор Linseis STA PT 600. Исследования проводились в режиме

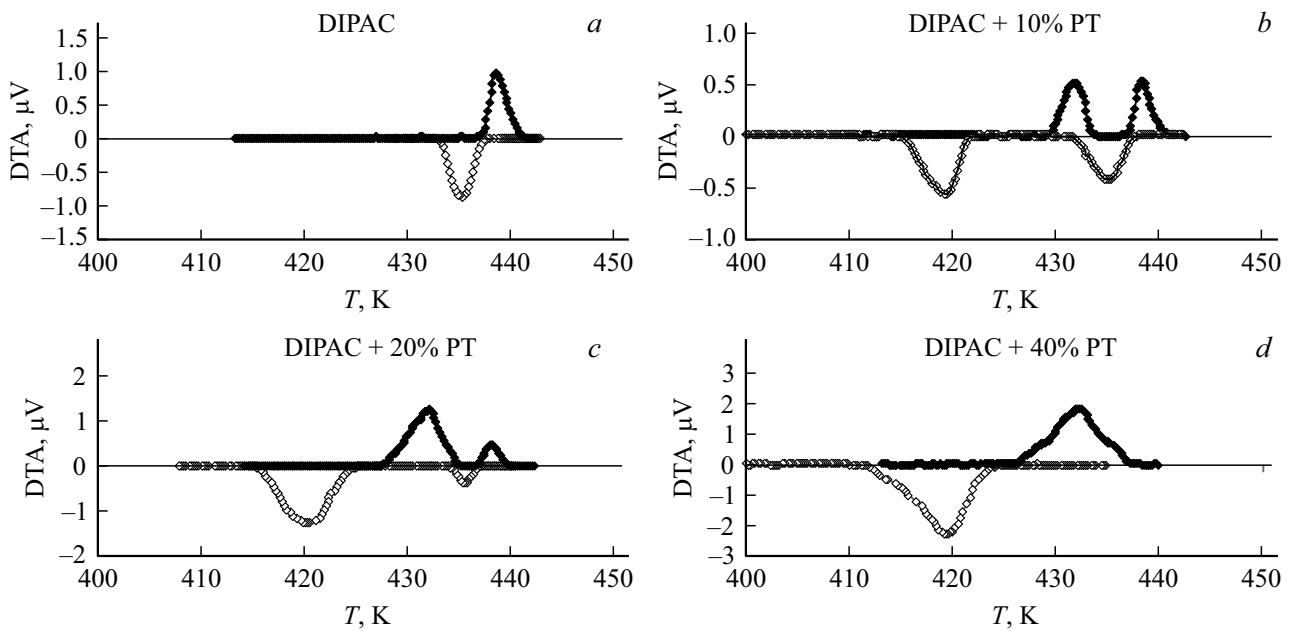


Рис. 1. ДТА — сигнал для смеси порошков DIPAC и  $\text{PbTiO}_3$  при  $x = 0$  (a),  $x = 0.10$  (b),  $x = 0.20$  (c) и  $x = 0.40$  (d). Положительный сигнал — нагрев, отрицательный — охлаждение.

нагрев-охлаждение со скоростью 2 K/min в интервале температур от 300 до 440 K.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости сигнала ДТА для смеси порошков DIPAC и  $\text{PbTiO}_3$ . Для  $x$  от 0 до  $\sim 0.05$  наблюдается один структурный переход  $T_{c1} \approx 439$  K в режиме нагрева и  $T_{c2} \approx 435$  K в режиме охлаждения. Температурный гистерезис обусловлен переходом первого рода. Увеличение содержания титаната свинца до  $x \approx 0.1$  приводит к появлению дополнительных, более широких аномалий на кривых ДТА при  $T_{c3} \approx 432$  K в режиме нагрева и при  $T_{c4} \approx 419$  K в режиме охлаждения. Четыре аномалии на кривых ДТА четко наблюдаются до  $x \approx 0.35$  и при содержании титаната свинца  $x > 0.4$  ДТА сигнал имеет аномалии только при температурах  $T_{c3}$  и  $T_{c4}$ . На рис. 2 показана зависимость температур фазовых переходов DIPAC от доли  $\text{PbTiO}_3$  в смеси.

С ростом содержания  $\text{PbTiO}_3$  площадь под кривыми ДТА (соответствующая энтальпии перехода [10]) при температурах  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  уменьшаются, а при  $T_{c3}$  и  $T_{c4}$  увеличиваются (рис. 3). Из результатов эксперимента следует, что появление фазовых переходов при  $T_{c3}$  и  $T_{c4}$  в DIPAC зависит от концентрации частиц  $\text{PbTiO}_3$  в смеси.

Для понимания полученных результатов рассмотрим массив малых частиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Для описания фазового перехода в отдельной частице обычно используется подход, ос-

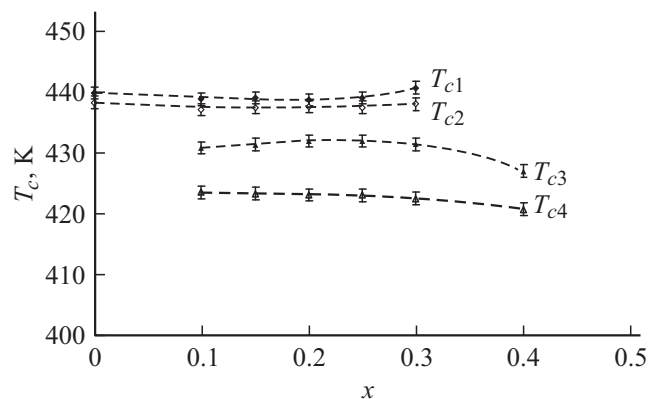


Рис. 2. Температуры фазовых переходов для смеси порошков DIPAC и  $\text{PbTiO}_3$  в зависимости от концентрации титаната свинца  $x$ , определенные по данным ДТА.

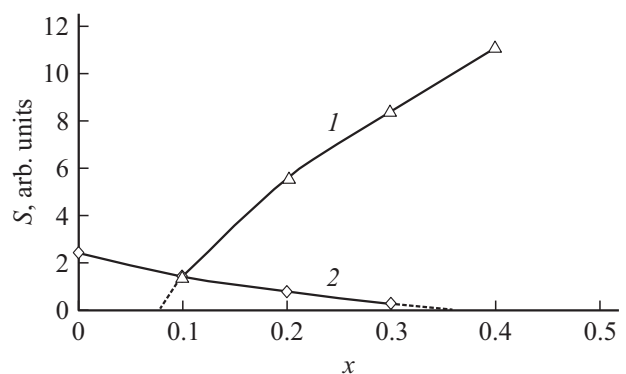


Рис. 3. Зависимость средней площади под кривыми ДТА при фазовых переходах с температурами  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  (кривая 2) и температурами  $T_{c3}$  и  $T_{c4}$  (кривая 1).

нованный на разложении Ландау [11], где поляризация играет роль параметра порядка. Таким образом, свободную энергию смеси сегнетоэлектрических частиц можно записать в виде:

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

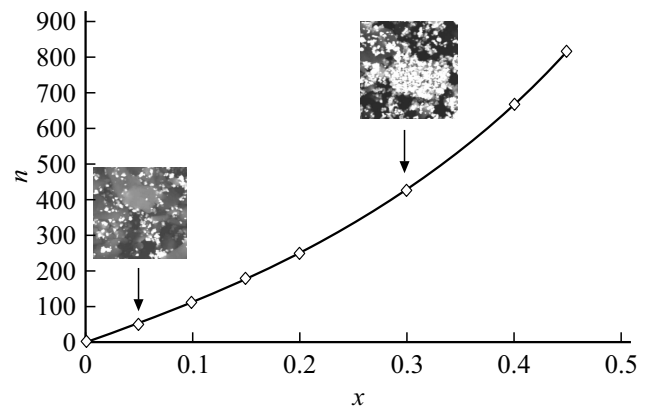
где  $F_{0i}$  и  $F_{0j}$  — вклады в свободную энергию, не зависящие от поляризации для первого и второго сегнетоэлектрика соответственно;  $\alpha_i, \alpha_j, \beta_i, \beta_j$  — коэффициенты разложения Ландау;  $P_i$  и  $P_j$  — поляризация для частиц DIPAC и  $\text{PbTiO}_3$  соответственно;  $\Delta F_{ij}$  — энергия взаимодействия между частицами, которая в случае порошков может иметь только электрическую природу. Если оценить напряженность электрического поля, создаваемого монодоменной частицей на ее поверхности по направлению поляризации, то получим  $\sim 7 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$  для титаната свинца и  $\sim 2.5 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$  для DIPAC. Доменная структура малых частиц  $\text{PbTiO}_3$  исследовалась в [12–13], где было показано, что с уменьшением размера частиц размер доменов уменьшается и при размере 30–20 нм происходит монодоменизация. Микронные частицы  $\text{PbTiO}_3$  не являются монодоменными, однако, обладают некоторым нескомпенсированным дипольным моментом, что следует из слипания частиц и перераспределения их при фазовом переходе. Данных по исследованию доменной структуры малых частиц DIPAC в публикациях пока нет.

Энергия электрического взаимодействия между дипольными частицами будет складываться из энергий Кеззома (энергия взаимодействия частиц с готовыми дипольными моментами) и Дебая (энергия взаимодействия дипольной и недипольной частиц, обусловленная наведенной поляризацией). При среднем размере частицы DIPAC 15–20 мкм и  $\text{PbTiO}_3$  1 мкм одна сферическая частица DIPAC теоретически может контактировать приблизительно с 1000 сферическими частицами  $\text{PbTiO}_3$ . На рис. 4 показана зависимость числа частиц  $\text{PbTiO}_3$ , приходящихся на одну частицу DIPAC в смеси порошков в зависимости от  $x$ . На вставке рис. 4 приведены фрагменты электронных фотографий для  $x = 0.05$  и  $x = 0.3$ , где наблюдается прилипание частиц  $\text{PbTiO}_3$  к частицам DIPAC.

Напряженность электрического поля на поверхности поляризованной частицы можно записать в виде [14]:

$$E_i = \frac{P_i \cos \vartheta_i}{\varepsilon_0}, \quad (2)$$

где  $P_i$  — некоторое усредненное значение поляризации,  $\vartheta_i$  — угол между направлением поляризации и нормалью к поверхности. Задача о нахождении энергии электрического взаимодействия между сегнетоэлектрически-



**Рис. 4.** Число частиц  $\text{PbTiO}_3$ , приходящихся на одну частицу DIPAC в зависимости от  $x$ . На вставках показаны фрагменты электронных фотографий смеси порошков для  $x = 0.05$  и  $x = 0.3$ .

ми частицами является задачей многих тел и не имеет точного решения. Однако, в общем виде изменение энергии одной частицы DIPAC в результате взаимодействия с  $n$  ближайшими частицами  $\text{PbTiO}_3$  можно записать в виде:

$$\Delta F_i = \sum_{j=1}^n k_{ij} V_j \frac{P_i P_j}{\varepsilon_0} + \sum_{j=1}^n k_{ij} V_j \frac{P_i^2}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_j} + \sum_{j=1}^n k_{ij} V_j \frac{P_j^2}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_i} + \dots, \quad (3)$$

где первое слагаемое — энергия Кеззома, описывающая взаимодействия частицы DIPAC с  $n$  полярными частицами  $\text{PbTiO}_3$ . Второе слагаемое — энергия Дебая, учитывающая взаимодействия частицы DIPAC с наведенными дипольными моментами в частицах  $\text{PbTiO}_3$ . Третье слагаемое учитывает взаимодействие полярных частиц  $\text{PbTiO}_3$  с наведенным дипольным моментом в DIPAC.  $k_{ij}$  — размерные коэффициенты, определяемые геометрией частиц и направлением поляризации,  $V_j$  — объем  $j$ -той частицы  $\text{PbTiO}_3$ ,  $V_i$  — объем частиц DIPAC,  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_j$  — диэлектрические проницаемости частиц DIPAC и  $\text{PbTiO}_3$ , соответственно.

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

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

Из соотношений (3) и (4) следует, что температуры фазовых переходов системы частиц в смеси по сравнению с температурой фазового перехода в системе частиц одного вида 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. 2), можно заключить, что в смеси присутствуют два состояния частиц DIPAC: первые — не имеющие в ближайшем окружении поляризованных частиц  $\text{PbTiO}_3$  и их фазовые переходы ( $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ ) соответствуют фазовым переходам изолированных частиц DIPAC; вторые — соседствующие с дипольными частицами  $\text{PbTiO}_3$  и их температуры фазовых переходов ( $T_{c3}$  и  $T_{c4}$ ) будут определяться с учетом энергии взаимодействия. Это следует из того, что площади под кривыми ДТА при  $T_{c3}$  и  $T_{c4}$  увеличиваются с ростом содержания частиц второго сорта, и, например, для  $\text{PbTiO}_3$  при  $x \approx 0.4$  частиц первого сорта практически не остается.

#### 4. Заключение

Как показали проведенные исследования, увеличение концентрации  $\text{PbTiO}_3$  в смеси порошков приводит к возникновению дополнительных фазовых переходов DIPAC при нагреве и охлаждении. Удельная теплота новых фазовых переходов растет с увеличением  $x$ . Появление дополнительных фазовых переходов можно объяснить электрическими взаимодействиями между частицами смеси.

#### Финансирование работы

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

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

#### Список литературы

- [1] V.A. Isupov. Phys. Solid State **45**, 1107 (2003).
- [2] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Sov. Phys. JETP. **52**, 482 (1980).
- [3] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Sov. Phys. Usp. **28**, 589 (1985).
- [4] E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov. Inorg. Mater.: Appl. Res. **2**, 434 (2011).
- [5] E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov. Perspekt. Mater. **13**, 801 (2011).
- [6] S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, E.Yu. Koroleva. Composites B **66**, 190 (2014).
- [7] С.В. Барышников, А.Ю. Милинский. ФТТ **62**, 1855 (2020).
- [8] D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, J.-G. Ge, Y. Zhang, R.-G. Xiong. Adv. Mater. **23**, 5658 (2011).
- [9] 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

- [10] У. Уэндландт. Термические методы анализа. Мир, М. (1978). 527 с.
- [11] V.L. Ginzburg. Phys. Usp. **44**, 1037 (2001).
- [12] W.L. Zhong, Y.X. Wang, C.L. Wang, B. Jiang, L.A. Bursill. Ferroelectrics **252**, 11 (2001).
- [13] B. Jiang, L.A. Bursill. Phys. Rev. B **60**, 9978 (1999).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 621 с.

Редактор Д.В. Жуманов