

4. Baryshnikov, S., Milinskiy, A., Stukova, E. Dielectric properties of the ferroelectric composites  $[\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2]_{0.9}/[\text{NaNO}_2]_{0.1}$  and  $[\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2]_{0.9}/[\text{BaTiO}_3]_{0.1}$  // *Ferroelectrics*. – 2018. – V. 536 – P. 91-98.
5. Oka, T., Mitsui, T., Shiroishi, Y., Sawada, Sh. Ferroelectricity in  $\text{NH}_4\text{O}_3$  // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1976. – Vol. 40(3). – P. 913-914.
6. Бурсиан, Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. – М.: Наука, 1974. – 295 с.
7. Мерделелина, Т.А., Стукова, Е.В., Барышников, С.В., Милинский, А.Ю. Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского гос. политехн. ун-та. Физико-математические науки*. – 2018. – Т. 11(2). – С. 9-15.

УДК 537.226

**С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, А.А. Антонов, И.В. Егорова**

### **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ БРОМИДА ДИИЗОПРОПИЛАММОНИЯ И ТИТАНАТА СВИНЦА**

*Приведены результаты исследований диэлектрических свойств и калориметрических измерений сегнетоэлектрического композита  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$  с объемной долей в них частиц титаната свинца  $x = 0, 1, 0, 2, 0, 3$ . Показано, что добавка титаната свинца к диизопропиламмонiu бромиду приводит к изменению последовательности структурных фазовых переходов в бромиде диизопропиламмония, увеличению эффективной диэлектрической проницаемости и  $\text{tg}\delta$ . В интервале температурами 150 – 138°C присутствуют две фазы  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$  (сегнетоэлектрическая  $\text{P}2_1$  и несегнетоэлектрическая  $\text{P}2_12_12_1$ ), соотношение которых зависит от доли частиц титаната свинца.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, диэлектрическая проницаемость, композит, фазовый переход.

Большой интерес к исследованию свойств композитных соединений в последнее время связан с тем, что такие структуры могут иметь свойства, необычные по сравнению с однородными по составу веществами. Одна из целей таких исследований – изучение изменения свойств микро- и наночастиц в смесях. Согласно существующим представлениям, причиной сегнетоэлектрического состояния в кристаллах является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие. Без учета электрического взаимодействия нельзя описать ни разбиение кристаллов на домены, ни 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 и сегнетоэлектрических твердых растворов в композитах дипольные частицы расположены на значительных расстояниях (порядка нескольких микрон), в связи с чем возникает вопрос: будут ли электрические взаимодействия в таких структурах оказывать влияние на их свойства?

Исследованию диэлектрических свойств и взаимному влиянию компонент в сегнетоэлектрических композитах посвящен ряд публикаций (см. [4-7] и ссылки в них). Было установлено, что у таких систем возможно взаимное влияние компонентов на свойства друг друга. Для сегнетоэлектрических композитов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$  наблюдается расширение существования

сегнетоэлектрической фазы нитрата калия [4, 5]. У композитов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$  эффект взаимодействия приводит к увеличению температурного диапазона существования несогласованной фазы нитрита натрия [6]. В [7] обнаружен значительный сдвиг температуры Кюри для  $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$  в композите  $[\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2]_{0.9}/[\text{BaTiO}_3]_{0.1}$ .

В последние годы был открыт ряд органических соединений с полярной точечной группой при комнатной температуре и относительно высокой точкой плавления ( $\sim 450$  К). К таким сегнетоэлектрикам относится диизопропиламмония хлорид ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$ , DIPAC)  $P_s \sim 8.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $T_c = 440$  К [8]; диизопропиламмония бромид ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ , DIPAB)  $P_s \sim 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $T_c = 426$  К [9]; диизопропиламмония иодид ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$ , DIPAI)  $P_s \sim 5.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $T_c = 378$  К [10]. В частности, DIPAB имеет спонтанную поляризацию, близкую к титанату бария, высокую температуру Кюри и демонстрирует хороший пьезоэлектрический отклик. Эти атрибуты делают его альтернативой перовскитоподобным сегнетоэлектрикам и сегнетоэлектрическим полимерам.

В данной работе исследуются влияние частиц  $\text{PbTiO}_3$  на температуры фазовых переходов и диэлектрические свойства композита  $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ .

При комнатной температуре DIPAB 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 [10]. Моноклинная фаза с симметрией  $P2_1$  является сегнетоэлектрической. При температуре около 425 К она претерпевает структурный переход в неполярную моноклинную фазу с симметрией  $P2_1/m$ . Сегнетоэлектрический переход в DIPAB относится к переходам первого рода. Вторая стабильная при комнатной температуре фаза имеет ромбическую симметрию с пространственной группой  $P2_12_12_1$  и сегнетоэлектрически не активна. 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 К. В процессе охлаждения при 418 К структура DIPAB меняется непосредственно с  $P2_1/m$  на  $P2_1$  и ромбическая фаза больше не образуется.

В наших исследованиях диизопропиламмония бромид был получен реакцией диизопропиламина с 48%-ным водным раствором  $\text{HBr}$  (молярное соотношение 1:1) по методике, приведенной в [11], с последующей перекристаллизацией из метилового спирта при комнатной температуре. Максимальные кристаллики имели размеры 2-3 мм.

Титанат свинца служит классическим примером сегнетоэлектрика типа смещения. При температуре 763 К  $\text{PbTiO}_3$  претерпевает переход первого рода из кубической перовскитной фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую, изоморфную тетрагональной фазе  $\text{BaTiO}_3$ . Качественно свойства  $\text{PbTiO}_3$  в кубической и тетрагональной фазах подобны свойствам  $\text{BaTiO}_3$ . Спонтанная поляризация  $\text{PbTiO}_3$  при комнатной температуре составляет примерно  $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , что почти в три раза превышает соответствующую величину для  $\text{BaTiO}_3$ . Но значение диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль полярной оси, для  $\text{BaTiO}_3$  при комнатной температуре лежит в пределах  $(2 - 4) \cdot 10^3$ , в то время как для  $\text{PbTiO}_3$  она составляет, по разным источникам,  $(1,5 - 2,2) \cdot 10^2$  [12].

Для исследований использовались прессованные образцы DIPAB с добавкой  $\text{PbTiO}_3$  в соотношении 10, 20 и 30 объемных процентов. Образцы получались тщательным перемешиванием порошков и прессовались при давлении  $10000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ . Средний размер микрокристаллов в композите составлял 3 – 10  $\mu\text{m}$ , образцы для измерений имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1-2 мм.

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном  $20 \div 10^6$  Hz. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Температура определялась с помощью электронного термометра TC-6621 с хромель-алюмелевой термопарой. Исследования проводились в температурном интервале от 300 до

450 К в автоматическом режиме со скоростью нагрева 1К/min. Точность определения температуры составляла 0.1 К. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов не превышала 5%.

Измерение теплоемкости осуществлялось методом сканирующей дифференциальной калориметрии с разрешением около 5  $\mu$ W. Скорость нагрева-охлаждения составляла 1 К/min. Измерения велись в автоматическом режиме, с записью на компьютер с температурным интервалом 0,2 К.

Результаты исследований диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  для поликристаллических образцов DIPAB и композитов  $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$  для  $x$  0.1, 0.2 и 0.3 представлены на рис. 1.

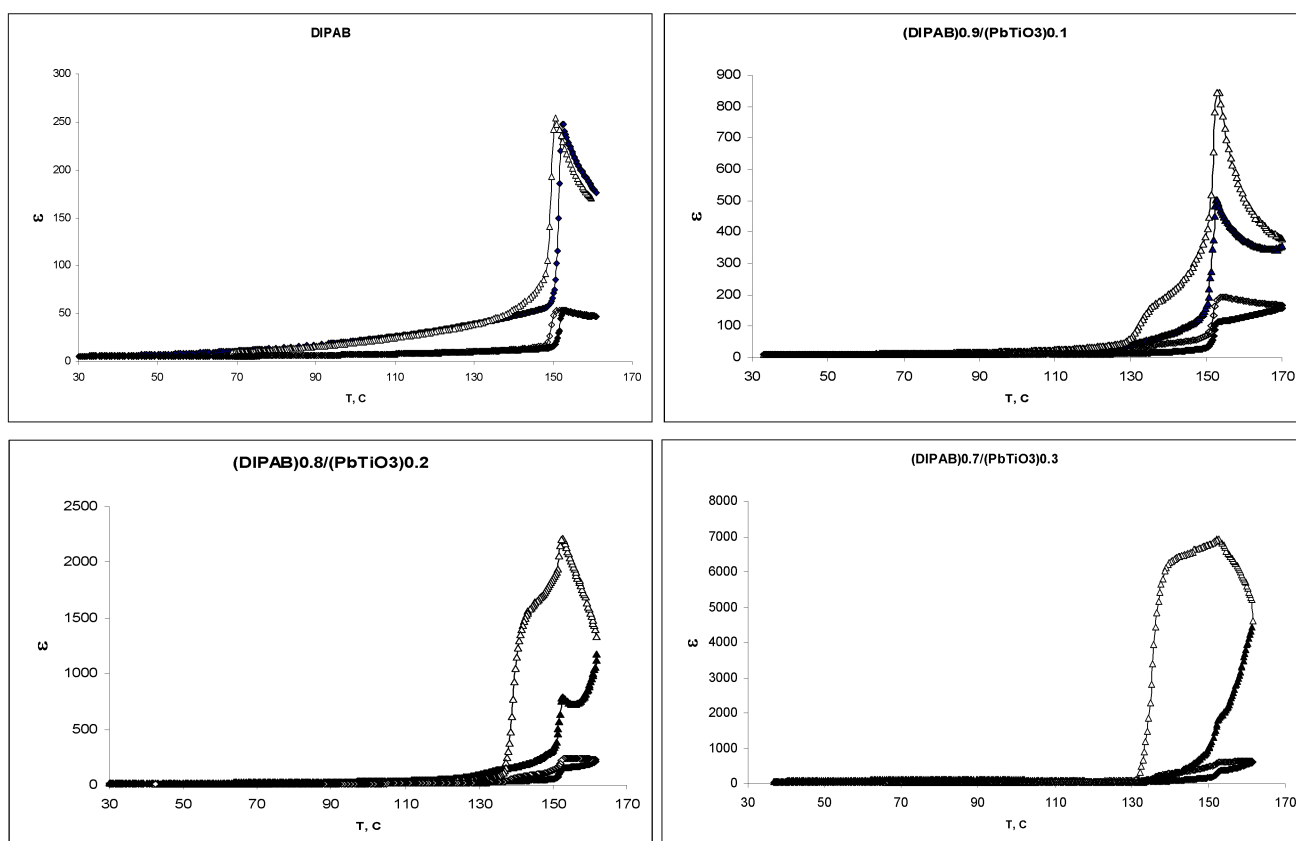


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца  $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ :  $\Delta$  –  $\epsilon'(T)$  на частоте 1 кГц;  $\diamond$  – на частоте 100 кГц.

Темные маркеры – нагрев, светлые – охлаждение.

Из полученных данных следует, что с увеличением содержания титаната свинца, во-первых, растет максимальное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\max}$ , во-вторых, для композитов на кривой  $\epsilon'(T)$  при охлаждении в районе температур 133-137°C появляется дополнительная аномалия, которая отсутствует для чистого DIPAB. В таблице приведены максимальные значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\max}$  для составов с разным содержанием  $\text{PbTiO}_3$  на частотах  $10^3$  Hz и  $10^5$  Hz.

#### Изменение диэлектрических свойств композитов при увеличении содержания титаната свинца

Состав	$\epsilon'_{\max}$ ( $10^3$ Hz)	$\text{tg}\delta_{\max}$ ( $10^3$ Hz)	$\epsilon'_{\max}$ ( $10^5$ Hz)	$\text{tg}\delta_{\max}$ ( $10^5$ Hz)
DIPAB	~250	~ 8	~55	~ 0.9
$(\text{DIPAB})_{0.9}/(\text{PbTiO}_3)_{0.1}$	~900	~ 30	~190	~ 2.6
$(\text{DIPAB})_{0.8}/(\text{PbTiO}_3)_{0.2}$	~2200	~ 40	~230	~ 3.5
$(\text{DIPAB})_{0.7}/(\text{PbTiO}_3)_{0.3}$	~7000	~ 90	~550	~ 6

Как показали калориметрические исследования (рис. 2), добавление титаната свинца индуцирует дополнительный фазовый переход, природа которого пока не до конца понятна.

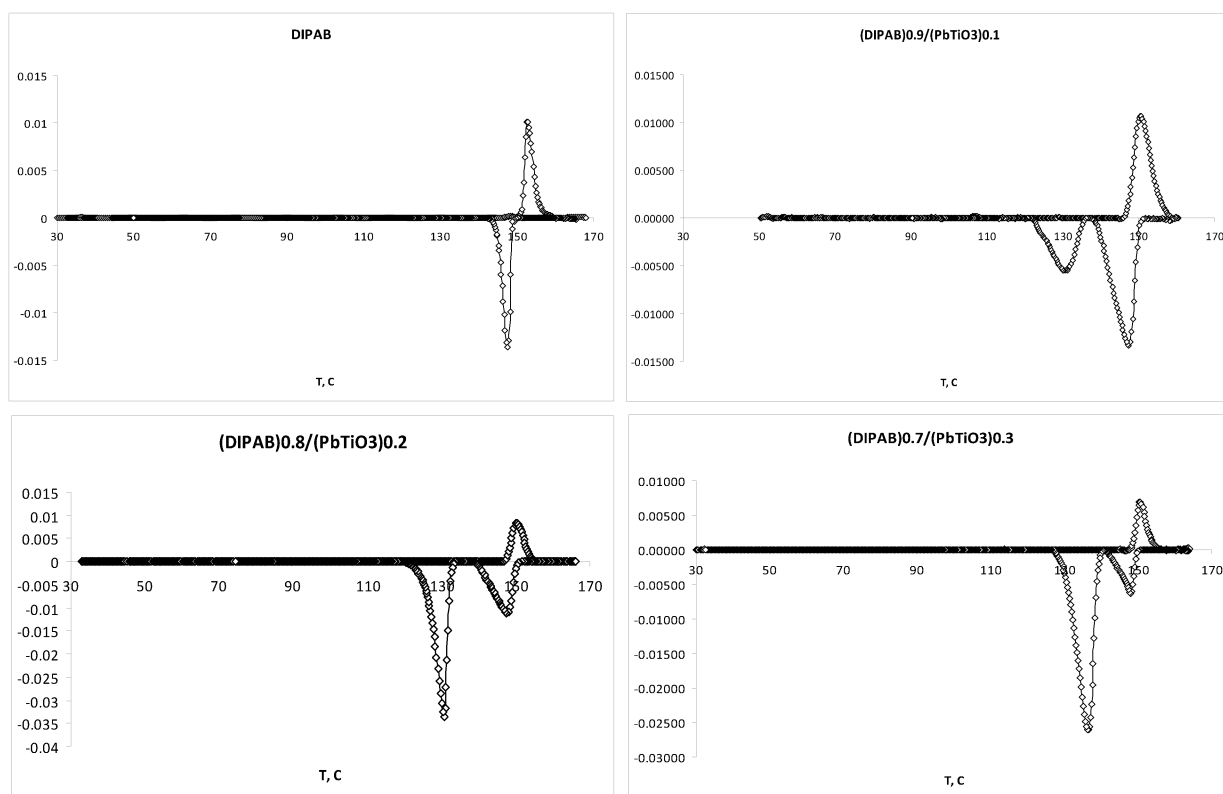


Рис. 2. Относительные изменения теплоемкости  $\Delta C$  для образцов DIPAB и  $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$  (положительный сигнал – нагрев, отрицательный – охлаждение).

Как показали диэлектрические исследования композита  $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ , увеличение  $x$  приводит к размытию фазовых переходов и росту  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  (см. таблицу). Увеличение проницаемости, вероятно, обусловлено поляризацией Максвелла, о чем свидетельствует сильная частотная зависимость диэлектрических свойств. Калориметрические измерения позволили обнаружить возникновение дополнительного фазового перехода, удельная теплота которого растет с ростом  $x$ . Появление дополнительного фазового перехода можно объяснить электрическим взаимодействием частиц  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NBi}$  и  $\text{PbTiO}_3$  в композите.

1. Исупов, В.А. Природа физических явлений в сегнеторелаксорах // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 1056-1060.
2. Вугмейстер, Б.Е. Глинчук, М.Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах // ЖЭТФ. – 1980. – Т. 79, № 3. – С. 947-952.
3. Вугмейстер, Б.Е. Глинчук, М.Д. Кооперативные явления в кристаллах с нецентральными ионами – дипольное стекло и сегнетоэлектричество // УФН. – 1985. – Т. 146, № 3. – С. 459-491.
4. Stukova, E.V. Baryshnikov, S.V. Stabilization of the ferroelectric phase in  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$  composites // Inorganic materials: applied research. – 2011. – V. 2, № 5. – P. 434-438.
5. Стукова, Е.В., Барышников, С.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$  // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 801-805.
6. Baryshnikov, S.V., Stukova, E.V., Koroleva, E.Yu. Dielectric properties of the ferroelectric composite  $(\text{NaNO}_2)_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$  // Composites: Part B. – 2014. – V.66. – P. 190-193.
7. Baryshnikov, S.V., Milinskiy, A. Yu., Stukova, E.V. Dielectric properties of the ferroelectric composites  $[\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2]_{0.9}/[\text{NaNO}_2]_{0.1}$  and  $[\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2]_{0.9}/[\text{BaTiO}_3]_{0.1}$  // Ferroelectrics. – 2018. – V.536. – P.91-98.
8. 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 // Adv. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 5658-5662.

- 
9. 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. – V. 339. – P. 425-428.
10. Jiang, C., Tong, W.-Y., Lin, H, et al. Effect of counter anions on ferroelectric properties of diisopropylammonium based molecular crystals. // *Physic Status Solidi A*. –2017– V. 214. – P. 1700029.
11. Piecha, A., Gaḡor, A., Jakubas, R., Szklarz, P. Room-temperature ferroelectricity in diisopropylammonium bromide // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – V. 15. – P. 940-944.
12. Лайнс, М., Гласс, А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / пер. с англ.; под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, 1981.– 736 с.