

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический

Кафедра физики

Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой




Е.В. Стукова

«26» июня 2023 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА


на тему: Исследование влияния частиц включений на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе диизопропила аммония

Исполнитель
студент группы 911-об

 23.06.2023
(подпись, дата)


Д.А. Дудка

Руководитель
доктор физ.-мат. наук
профессор каф. физики

 24.06.2023
(подпись, дата)

Е.В. Стукова

Нормоконтроль
доцент каф. физики,
канд. физ.-мат. наук

 26.06.2023
(подпись, дата)

О.В. Зотова


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический

Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой


подпись

Е.В. Стукова
И.О. Фамилия

« 20 » апреля 2023г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Дудки Дмитрия Александровича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Исследование влияния частиц включений на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе диизопрпила аммония (утверждена приказом от 20.04.23 № 951-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы 23.06.2023

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: метод диэлектрической спектроскопии, сегнетоэлектрики – диизопрпил аммония иодид, титанат свинца, диизопрпил аммония бромид, титанат бария, диизопрпил аммония хлорид, ниобат лития.

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): приготовить образцы композитов на основе диизопрпил-аммония с различными сегнетоэлектрическими частицами включений – $(DIPAB)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ ($x = 0,20; 0,30$); $(DIPAB)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ ($x = 0,30$), $(DIPAB)_{1-x}/(LiNbO_3)_x$ ($x = 0,30$), $(DIPAI)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ ($x=0,05; 0,10; 0,50$), $(DIPAC)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ ($x = 0,30$); исследовать влияние объёмной доли частиц включений методом диэлектрической спектроскопии на диэлектрические свойства полученных образцов; исследовать влияние рода частиц включений на диэлектрические свойства полученных образцов; проанализировать полученные результаты.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.) нет.

6. Дата выдачи задания 20.04.2023

Руководитель выпускной квалификационной работы: Стукова Елена Владимировна, профессор кафедры физики, д-р физ.-мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению (дата): 20.04.2023



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 42 с., 20 рисунков, 2 таблицы, 17 источников.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО, СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА, ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ, КОМПОЗИТ, ОРГАНИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ДИИЗОПРОПИЛ АММОНИЯ, ТИТАНАТ СВИНЦА, ЧАСТИЦЫ ВКЛЮЧЕНИЙ, ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Целью данной бакалаврской работы является определение влияния объёмной доли частиц включений на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе диизопропиламмония.

В рамках данной работы были исследованы методом диэлектрической спектроскопии композиты на основе диизопропила аммония с различными сегнетоэлектрическими частицами включений: $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,20; 0,30$); $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,30$), $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ ($x = 0,30$), $(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,50$), $(\text{DIPAC})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,30$). Показано, что при добавлении к бромиду диизопропиламмония частиц включений титаната бария уменьшаются значения диэлектрической проницаемости, однако при увеличении объёмной доли частиц включений с $x = 0,20$ до $x = 0,30$ происходит рост значения пика диэлектрической проницаемости в композите. Установлено, что в композитах на основе бромида диизопропиламмония добавление частиц включений приводит к увеличению температуры фазового перехода во всех исследуемых образцах, значение этой температуры, а также величина диэлектрической проницаемости зависят от рода частиц включений. Обнаружено, что увеличение объёмной доли частиц включений титаната свинца композите $(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ от $x = 0,05$ до $x = 0,10$ приводит к росту значений диэлектрической проницаемости. При $x = 0,50$ значения диэлектрической проницаемости

образца падают, а температура сегнетоэлектрического фазового перехода не регистрируется. Установлено, что добавление частиц титаната свинца к хлориду диизопропиламмония, не обладающего сегнетоэлектрической фазой в чистом состоянии, приводит к появлению дополнительного фазового перехода в композите $(\text{DIPAC})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$, соответствующего сегнетоэлектрическому состоянию, за счёт диполь-дипольного взаимодействия.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Основные свойства органических сегнетоэлектриков	8
1.1 Особенности исходных компонентов исследуемых сегнетоэлектрических композитов	8
1.2 Свойства композитов на основе органических сегнетоэлектриков	10
2 Методика получения и исследования композитных образцов	16
2.1 Методика получения образцов	16
2.2 Метод диэлектрической спектроскопии	18
2.3 Автоматизация процесса диэлектрических измерений	21
3 Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов на основе диизопропила аммония	24
3.1 Исследование диэлектрических свойств образца DIPAB и композитов на его основе	24
3.2 Исследование диэлектрических свойств образцов DIPAI и композитов на его основе	29
3.3 Исследование диэлектрических свойств образца DIPAC и композита на его основе	34
Заключение	38
Библиографический список	40

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире, который уже сложно представить без электроники, очень многое завязано на разработке и изготовлении эффективных и малогабаритных электронных компонентов. Огромную роль в их изготовлении играют материалы, с помощью особенных свойств которых достигаются поставленные задачи для определённых компонентов. Одним из таких материалов являются сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектрики применяются для производства низкочастотных малогабаритных конденсаторов с большой удельной ёмкостью, материалов с большой нелинейностью поляризации для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств. В вычислительной технике сегнетоэлектрики применяются для изготовления ячеек памяти, для модуляции и преобразования лазерного излучения, а также в пьезоэлектрических и пирозлектрических преобразователях.

Органические сегнетоэлектрики – уникальный класс материалов, в которых сегнетоэлектричество возникает за счет наличия электрических дипольных моментов у некоторых молекулярных ионов. Некоторые представители сегнетоэлектриков имеют температуру Кюри, превышающие комнатную, что определяет широкие возможности применения таких материалов в электронике.

Молекулярные сегнетоэлектрики относятся к молекулярным кристаллам, претерпевающим структурный фазовый переход в одну из полярных групп и обладающим сегнетоэлектрическими свойствами. Молекулярные сегнетоэлектрики имеют ряд значительных преимуществ по сравнению с широко используемыми неорганическими сегнетоэлектриками, таких как экологическая безопасность, поскольку они не содержат тяжелых металлов, относительно высокая температура плавления, большие значения спонтанной поляризации и малый вес [1].

В настоящее время особый интерес вызывают недавно открытые органические сегнетоэлектрики на основе диизопропила аммония: бромид диизопропила аммония ($C_6H_{16}NBr$, DIPAB), иодид диизопропила аммония ($C_6H_{16}NI$, DIPAI),

хлорид диизопропила аммония ($C_6H_{16}NCl$, DIPAC). Сегнетоэлектрические материалы имеют две главных характеристики: величину спонтанной поляризации P_s и температуру фазового перехода (температура Кюри) T_c .

Целью данной выпускной квалификационной работы является определение влияния объёмной доли частиц включений на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе диизопропиламмония.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) приготовить образцы композитов на основе диизопропиламмония с различными сегнетоэлектрическими частицами включений – $(DIPAB)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ ($x = 0,20; 0,30$); $(DIPAB)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ ($x = 0,30$), $(DIPAB)_{1-x}/(LiNbO_3)_x$ ($x = 0,30$), $(DIPAI)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ ($x=0,05; 0,10; 0,50$), $(DIPAC)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ ($x = 0,30$);

2) исследовать влияние объёмной доли частиц включений методом диэлектрической спектроскопии на диэлектрические свойства полученных образцов;

3) исследовать влияние рода частиц включений на диэлектрические свойства полученных образцов;

4) проанализировать полученные результаты.

1 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

1.1 Особенности исходных компонентов исследуемых сегнетоэлектрических композитов

Характеристики исследуемых органических сегнетоэлектрических материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых сегнетоэлектрических материалов

Материал	Величина спонтанной поляризации P_s , мкКл/см ²	Температура фазового перехода T_c , К
$C_6H_{16}NBr(DIPAB)$	23,00	426
$C_6H_{16}NI(DIPAI)$	5,17	380
$C_6H_{16}NCl(DIPAC)$	8,20	440

При комнатной температуре соединение DIPAB может существовать в двух различных полиморфных фазах – с пространственной симметрией $P2_1$ или $P2_12_12_1$, в зависимости от условий получения. Сегнетоэлектрической является моноклинная фаза $P2_1$, которая при температуре выше $T_c = 152$ °С переходит в неполярную фазу $P2_1/m$. Сегнетоэлектрический переход в DIPAB относится к переходам первого рода. Вторая фаза, стабильная при комнатной температуре, 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 148 °С до 152 °С. В процессе охлаждения при 145 °С структура DIPAB меняется непосредственно с $P2_1/m$ на $P2_1$ и ромбическая фаза больше не образуется [1].

При комнатной температуре DIPAI принадлежит к орторомбической неполярной хиральной пространственной группе $P2_12_12_1$. Однако при нагревании в зависимости от растворителя, в котором происходила перекристаллизация DIPAI, возможны два сценария. Увеличение температуры до 369 К приводит к возникновению полярной моноклинной фазы с симметрией $P2_1$, стабильной до

415 К. Выше последней сегнетоэлектрик 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 [2].

При комнатной температуре $DIPACr$ кристаллизуется с образованием моноклинной кристаллической решетки с хиральной пространственной группой $P2_1$. Его сегнетоэлектрическая активность наблюдается ниже $T_c = 440$ К [3].

В качестве частиц включений в исследуемых композитах использовались добавки в виде сегнетоэлектриков: титаната свинца $PbTiO_3$, ниобата лития $LiNbO_3$ и титаната бария $BaTiO_3$.

Титанат свинца $PbTiO_3$ является классическим сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_c = 763$ К. При комнатной температуре титанат свинца находится в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе с величиной спонтанной поляризации $P_s \approx 60$ мкКл/см² [3].

Ниобат лития $LiNbO_3$ является сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_c = 1483$ К и величиной спонтанной поляризации P_s от 50 до 80 мкКл/см². Кристаллы ниобата лития имеют тригональную сингонию и относятся к кристаллографической точечной группе $3m$. Его кристаллическая структура не имеет центральной симметрии, поэтому ниобат лития является сегнетоэлектриком и демонстрирует эффект Поккельса, пьезоэлектрический эффект, фотоупругость и нелинейную оптическую поляризуемость [3].

Титанат бария $BaTiO_3$ в кристаллической модификации с кубической кристаллической структурой перовскита является сегнетоэлектриком, обладающим фоторефрактивным и пьезоэлектрическим эффектом с температурой Кюри $T_c = 393$ К и величиной спонтанной поляризации P_s от 18 до 26 мкКл/см². Данная параэлектрическая модификация относится к пространственной группе P_{m3m} . Фазовые переходы в титанате бария относятся к переходам типа смещения [4].

1.2 Свойства композитов на основе органических сегнетоэлектриков

В научной работе [5] представлены результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств нанокompозитов на основе бромид диизопропиламмония DIPAB и пористых оксидных пленок Al_2O_3 с диаметром пор 330, 100 и 60 нм. Обнаружено смещение фазового перехода к низким температурам и размытие перехода, которые становятся более значительными для пор меньшего размера.

По итогу проведенные в данной работе исследования бромид диизопропиламмония, внедренного в матрицы оксида алюминия с различными размерами пор, выявили понижение температуры Кюри, усиливающееся с уменьшением размера пор. Для наночастиц DIPAB в порах Al_2O_3 размером 60 нм обнаружено два фазовых перехода, как при нагреве, так и охлаждении, между которыми формируется сегнетоэлектрическая фаза. Природа этого эффекта пока не до конца ясна и требует дальнейших исследований.

В работе [6] приведены результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств, а также калориметрических измерений сегнетоэлектрического композита $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ с объемной долей частиц титаната свинца в композите $x = 0,10; 0,20; 0,30$. Показано, что добавка частиц титаната свинца к бромиду диизопропиламмония приводит к изменению последовательности структурных фазовых переходов в бромиде диизопропиламмония, увеличению эффективной диэлектрической проницаемости и значений $tg\delta$ композита. В температурном интервале от 150 °C до 138 °C присутствуют две фазы DIPAB (сегнетоэлектрическая и несегнетоэлектрическая), соотношение между которыми зависит от доли частиц титаната свинца в композите.

Как показали исследования диэлектрических свойств композита $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$, увеличение значения x приводит к размытию фазовых переходов и росту величин ϵ' и $tg\delta$. Возрастание проницаемости, вероятно, обусловлено барьерными механизмами, о чем свидетельствует зависимость диэлектрических свойств от амплитуды измерительного поля и его частоты. Анализ

данных калориметрических измерений позволил обнаружить возникновение дополнительного фазового перехода, удельная теплота которого растет с увеличением значения x . Появление дополнительного фазового перехода можно объяснить электрическим взаимодействием частиц бромид диизопропиламмония и титаната свинца в композите. Результаты исследований диэлектрических свойств для образцов в данной работе показаны на рисунке 1.

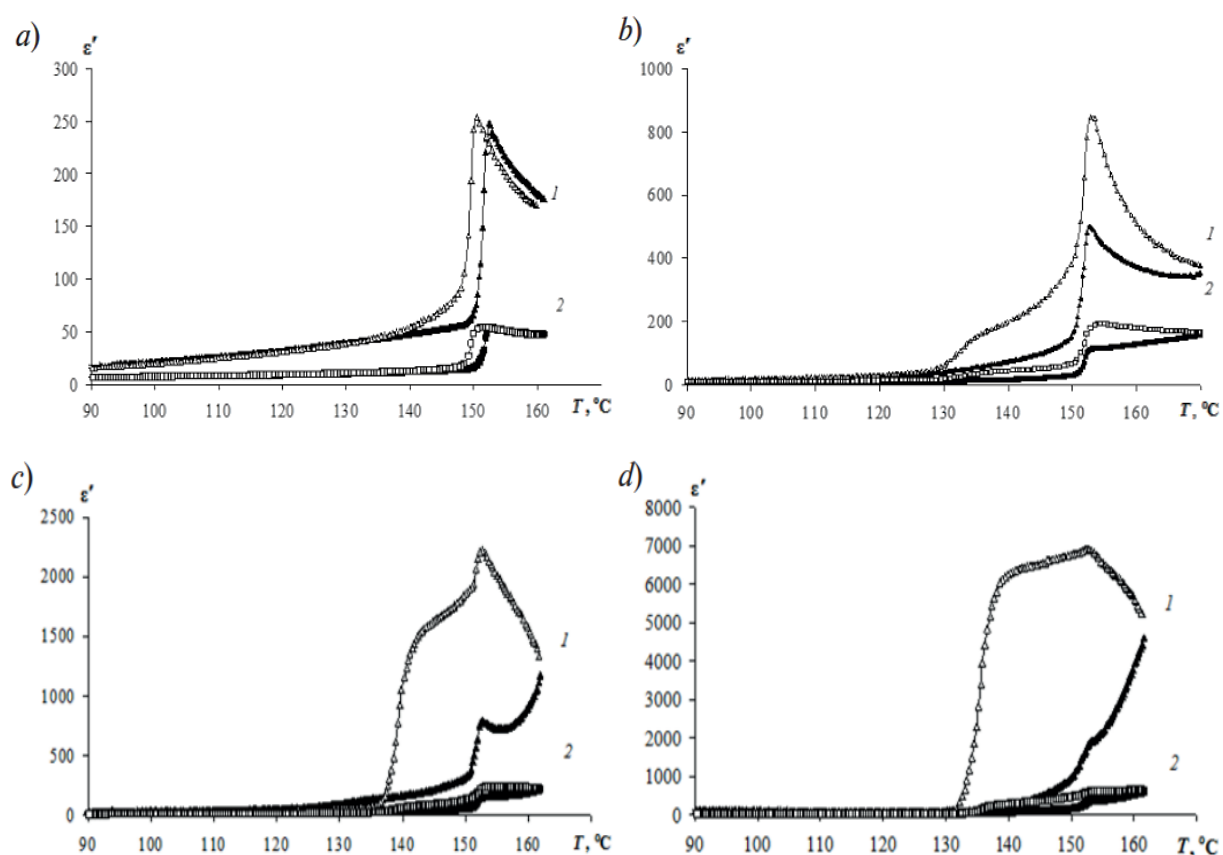


Рисунок 1 – Температурный ход диэлектрической проницаемости композита $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ при значениях $x = 0$ (a); 0,10 (b); 0,20 (c); 0,30 (d), полученный на частотах 1 кГц (1) и 100 кГц (2) в режимах нагрева (темные маркеры) и охлаждения (светлые маркеры) [6]

В статье [7] Приведены результаты диэлектрических исследований и дифференциального термического анализа сегнетоэлектрического композита $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ ($x = 0,10; 0,20$). Показано, что добавление не менее $x = 0,1$ частиц включений титаната бария приводит к изменению последовательности фазовых переходов DIPAB.

Из результатов диэлектрических измерений и данных дифференциального термического анализа делается предположение, что добавление в диизопропиламмония бромид $x \geq 0,1$ титаната бария приводит к возникновению в композите $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ дополнительного фазового перехода. С увеличением содержания титаната бария амплитуда сигнала дифференциального термического анализа, соответствующая дополнительному максимуму, возрастает тогда, как амплитуда сигнала основного максимума уменьшается. Природа дополнительного фазового перехода пока неясна и требует дальнейших исследований.

В статье [8] Представлены результаты исследования линейных и нелинейных диэлектрических свойств нового органического сегнетоэлектрика иодида диизопропиламмония DIPAI, внедренного в пленки пористого оксида алюминия, в сравнении с объемным DIPAI. Для DIPAI в порах диаметром 300 и 60 нм обнаружено, что сегнетоэлектрическая фаза формируется в режиме нагрева и охлаждения в температурном интервале между двумя структурными фазовыми переходами выше комнатной температуры. Для обоих фазовых переходов не наблюдался заметный температурный гистерезис.

Показано, что границы промежуточной полярной фазы для наноструктурированного DIPAI смещаются к низким температурам при уменьшении размера пор. Для объемного DIPAI выявлены два структурных перехода при нагреве с формированием промежуточной полярной фазы и только один переход при охлаждении, ниже которого возникало сегнетоэлектричество. Температура этого перехода была значительно меньше соответствующей температуры при нагреве. Предположено, что наблюдаемые различия фазовых переходов для DIPAI в порах и объемного DIPAI связаны с ускорением кинетики фазовых переходов в условиях наноконфайнмента.

В научной статье [2] приводятся результаты исследования диэлектрических свойств нанокомпозитов на основе иодида диизопропиламмония и пористого оксида алюминия. Было обнаружено влияние термической предыстории на возникновение сегнетоэлектрического состояния в поликристаллических об-

разцах DIPAI. Для нанокompозитных образцов DIPAI/Al₂O₃ обнаружено линейное понижение температуры фазовых переходов при уменьшении размера пор. Зависимость температуры появления и исчезновения сегнетоэлектрической фазы в объемном и нанокompозитных образцах показаны на рисунке 2.

В научной работе [9] представлены результаты исследования диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники для иодида диизопропиламмония DIPAI 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.

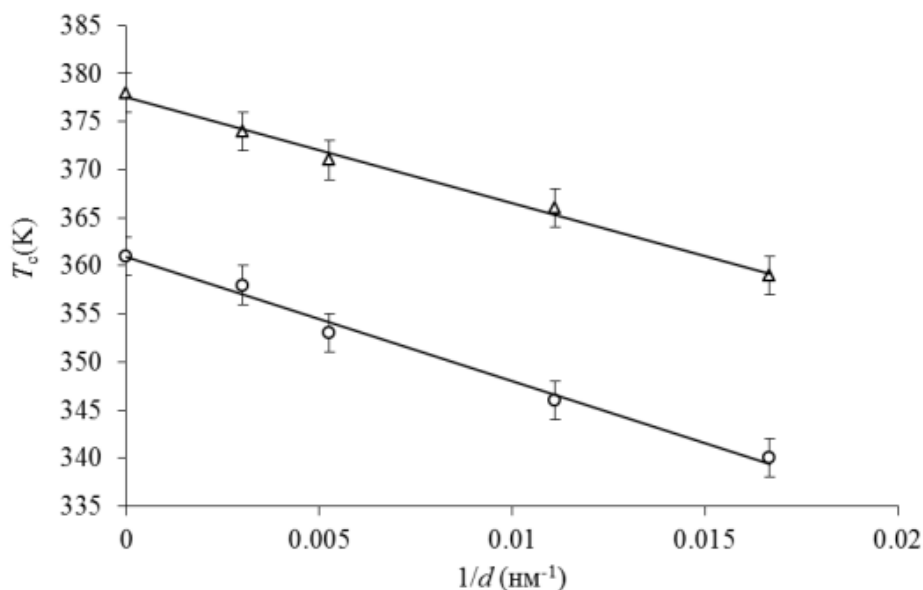


Рисунок 2 – Зависимости температуры фазовых переходов в нанокompозитных образцах DIPAI от обратного размера пор [2]

В исследовании, описанном в научной работе [9], были проанализированы показатели диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники

для иодида диизопропила аммония DIPAI в диапазоне температур от 300 до 440 К. Первый прогрев показал появление одного фазового перехода при $T = 381$ К без появления сегнетоэлектрической фазы.

Если предварительно разогреть образец при температуре выше 420 К, то появится сегнетоэлектрическое состояние в промежутке от 363 до 378 К. При охлаждении сегнетоэлектрическая фаза возникает при 361 К и сохраняется до комнатной температуры. Однако через приблизительно сутки сегнетоэлектрическая фаза снова переходит в параэлектрическую фазу.

В статье [10] представлены результаты исследования диэлектрических свойств композитов $(C_6H_{16}NI)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$. По данным линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии, для DIPAI в составе композита наблюдается сдвиг фазовых переходов и стабилизация сегнетофазы.

В исследовании [11] методами ЯМР высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа были изучены изменения в структуре нового молекулярного сегнетоэлектрика хлорида диизопропиламмония DIPAC при комнатной температуре. В результате исследования было обнаружено сосуществование моноклинной сегнетоэлектрической и орторомбической неполярной фаз, а также их изменение во времени и в зависимости от термообработки. Было показано, что полярная модификация $C_6H_{16}NCl$ (DIPAC) при комнатной температуре постепенно превращается в неполярную орторомбическую структуру.

В результате данного исследования были получены выводы, что поликристаллический хлорид диизопропиламмония подвержен старению. Со временем при комнатной температуре происходит структурный фазовый переход с медленной кинетикой, при котором исходная полярная моноклинная фаза $P2_1$ переходит в неполярную ромбическую фазу $P2_12_12_1$. Трансформация структуры DIPAC проявляется в изменении спектров ЯМР ^{13}C и рентгеновской дифракции. После термообработки (нагрева выше 440 К) DIPAC возвращается в сегнетоэлектрическую фазу.

В работе [12] представлены результаты исследований диэлектрических свойств композитов $(C_6H_{16}NCl)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ с объемной долей x титаната свинца

в композите от 0,10 до 0,40. Показано, что добавка титаната свинца к хлориду диизопропиламмония приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и возникновению дополнительного фазового перехода при нагреве и охлаждении. Появление нового фазового перехода объясняется в рамках теории Ландау – Гинзбурга с учетом диполь-дипольного взаимодействия между компонентами.

Анализ результатов, полученных данных показал, что для композитов на основе хлорида диизопропиламмония и титаната свинца увеличение объемной доли x (содержание $PbTiO_3$) от 0,10 до 0,30 приводит к возникновению дополнительных фазовых переходов. При значениях $x > 0,30$ максимум основного перехода практически не наблюдался. Появление дополнительного фазового перехода можно объяснить диполь-дипольным взаимодействием компонентов композита.

В статье [13] исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрического композита $(C_6H_{16}NCl)_{1-x}/(LiNbO_3)_x$. Обнаружено, незначительное снижение температуры фазовых переходов в композитных образцах по сравнению с чистым DIPAC. Показано, что объёмная доля включений частиц ниобата лития не влияет на температуру фазового перехода.

На основе проанализированных экспериментальных данных для органических композитов на основе диизопропила аммония с различными добавками, было показано, что, находясь в композитах, диэлектрические свойства органических сегнетоэлектрических материалов претерпевают изменения в зависимости от частиц включений. Интерес для исследования вызвали вопросы о том, как происходят изменения диэлектрических свойств органических сегнетоэлектриков в зависимости от рода добавки и как на это влияет её объёмная доля.

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Для исследований были получены композиты на основе диизопропила аммония с добавлением сегнетоэлектрических частиц включений –бромид диизопропила аммония: $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,20; 0,30$); $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,30$), $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ ($x = 0,30$), иодид диизопропила аммония: $(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,50$); хлорид диизопропила аммония: $(\text{DIPAC})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,30$).

2.1 Методика получения образцов

Получение иодида диизопропиламмония, $[(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]\text{I}$, DIPAI, основывалось на реакции взаимодействия эквимольных количеств диизопропиламина, $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (Sigma), и соответствующей иодоводородной кислоты в водном растворе. В общем виде реакция протекает по уравнению: $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} + \text{HHal} = [(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]\text{Hal}$ [9].

Для синтеза было использовано 0,1 моль HI, которые были растворены в 10 мл дистиллированной воды. Затем, при охлаждении, к раствору медленно добавляли 0,1 моль диизопропиламина. Образовавшиеся белые осадки были отфильтрованы и кристаллизованы из горячего этанола. После испарения растворителя при комнатной температуре получили крупные бесцветные игольчатые кристаллы. Кристаллы были промыты диэтиловым эфиром и высушены в темном месте над прокаленным хлоридом кальция. Выход составил 68 %. Для исследования использовался монокристалл с размерами $l_1 = 0,005$ м, $l_2 = 0,006$ м, $h = 0,001$ м.

Также для проведения исследований использовались образцы DIPAI с добавкой PbTiO_3 , объемная доля которой $x = 0,05$; $x = 0,10$; $x = 0,50$. Образцы были получены тщательным перемешиванием порошков и прессовались при давлении 10000 кг/см^2 . Средний размер микрокристаллов в композитах составлял от 3 до 10 мкм. Все поликристаллические образцы имели форму диска, геометрия которых представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Геометрия образцов

Образец	Высота, мм	Диаметр, мм
$(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x=0,05$)	1,25	10
$(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x=0,10$)	3,49	10
$(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x=0,50$)	2,00	10

Бромид диизопропиламмония получался реакцией диизопропиламина с 48 % водным раствором HBr (эквимольное соотношение) с последующей перекристаллизацией в метиловом спирте при комнатной температуре [1].

Чистый поликристаллический образец DIPAB получался из порошка и спрессовывался в диск высотой 1,3 мм и диаметром оснований 10 мм. Для изготовления композитов порошок DIPAB, со средним размером частиц 10 мкм, и порошок титаната свинца, а в других случаях – ниобата лития и титаната бария, со средним размером частиц 1 мкм, тщательно перемешивались и после спрессовывались под давлением 10^4 кг/см² в диски высотой от 1,3 до 2 мм и диаметром 10 мм. Объёмная доля титаната свинца и ниобата лития в исследуемых образцах составила $x = 0,30$. Для титаната бария $x = 0,20$ и $x = 0,30$.

Кристаллический хлорид диизопропиламмония был получен реакцией диизопропиламина с 30-процентным водным раствором HCl с последующей перекристаллизацией в метиловом спирте. При комнатной температуре хлорид диизопропиламмония кристаллизовался с образованием моноклинной кристаллической решетки с пространственной группой $P2_1$ [11].

Для получения образцов использовались порошки DIPAC и PbTiO_3 с частицами размером порядка от 15 до 20 мкм и 1 мкм соответственно. Порошки DIPAC и PbTiO_3 смешивались так чтобы количество PbTiO_3 составляло 30 % от объёма и тщательно перемешивались, после чего спрессовывались под давлением 10^4 кг/см² в диск высотой 1,6 мм и диаметром 10 мм.

Титанат свинца получают из азотнокислого свинца и диоксида титана. Исходные реагенты гомогенизируют в течение 20 минут на ножевом измельчаю-

щем устройстве или на планетарной мельнице. Твердофазный синтез осуществляют при температуре 450 °С в течение 60 минут. При осуществлении способа не используются органические растворители, упрощается процесс подготовки исходных реагентов и уменьшается температура проведения синтеза образца [15].

Диэлектрические свойства полученных образцов исследовались методом диэлектрической спектроскопии. Исследования проводились в лаборатории диэлектриков при помощи специального оборудования.

2.2 Метод диэлектрической спектроскопии

Диэлектрическая спектроскопия является частью импедансной спектроскопии – раздел спектроскопии, изучающей диэлектрические свойства среды в зависимости от частоты.

Она основана на взаимодействии внешнего поля с электрическим дипольным моментом образца, часто выражаемым диэлектрической проницаемостью.

Данный метод также является экспериментальным методом для изучения электрохимических систем. При этом методе измеряют электрический импеданс системы в некотором диапазоне частот, и, следовательно, выявляется частотный отклик системы, включающий эффекты накопления и рассеяния энергии [16].

Современная аппаратура позволяет измерять диэлектрический отклик в широком диапазоне частот – от ультранизких (10^{-6} Гц) до оптических (10^{15} Гц). На этом интервале используется большое число методик, которые грубо можно разделить на два типа – низкочастотные импедансные (контактные) и высокочастотные оптические (бесконтактные). Граница применимости этих методик пролегает в области от 10^{11} до 10^{12} Гц – приблизительно там, где длина волны λ излучения сравнивается с размерами образцов, обычно используемых для измерений [16]. Возможные методики и соответствующие им частоты представлены на рисунке 3.

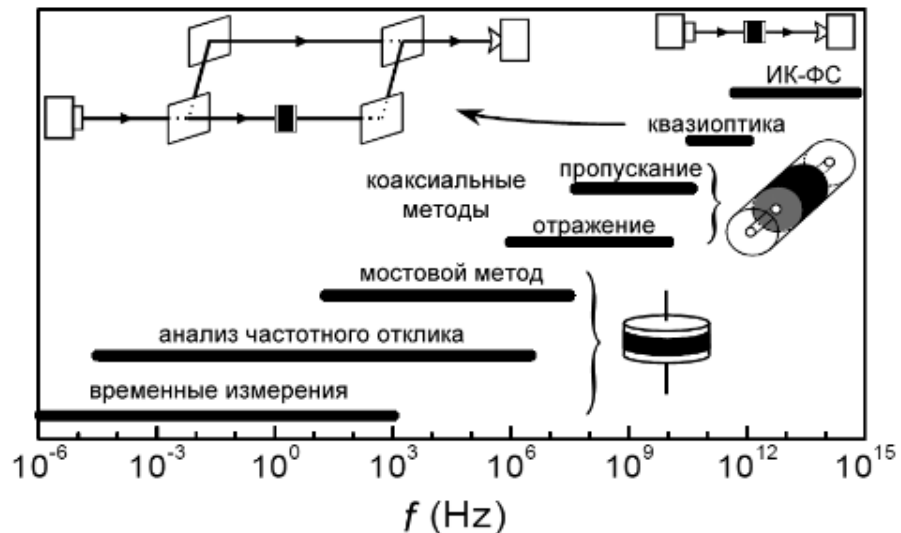


Рисунок 3 – Обзорный рисунок, охватывающий возможные методики и соответствующие им частотные диапазоны. Схематично показаны геометрия образца и схемы установок [16]

Исследование температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости позволяет извлечь довольно большое количество информации о различных поляризационных вкладах в диэлектрическую проницаемость и их временах релаксации. Для понимания температурно-частотной зависимости диэлектрической проницаемости нужно учитывать все присутствующие поляризационные процессы, дающие вклад в диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрика (вклад за счет спонтанной поляризации, ионный вклад, вклад дефектов, вклад поляризации Максвелл-Вагнера).

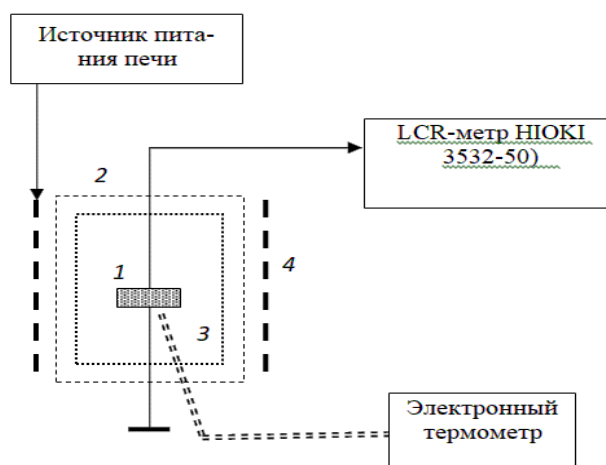
Измерение диэлектрических свойств методом диэлектрической спектроскопии проводится с помощью измерителя иммитанса (LCR-метра). Данное устройство имеет диапазон измерительных частот от 42 Гц до 5 МГц, способно измерять такие параметры как: комплексное сопротивление (ёмкостное и индуктивное), электроёмкость, индуктивность, угол диэлектрических потерь и т.д.

Схема установки для температурных измерений электрических параметров образцов приведена на рисунке 4. Образец зажимается между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находится хромель-алюмелевая термо-

пара. Нагрев проводится в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществляется постоянным током. В качестве нагревательного элемента применяется нихромовая проволока, намотанная на латунный корпус печи.

Печь представляет собой трубу длиной 30 см и диаметром 3 см, торцы которой закрываются теплоизолирующими заглушками. Максимальная мощность печи 200 Вт, что позволяет проводить измерения температуры вплоть до 800 К.

LCR-метр использовался как один из вариантов реализации метода, так как существует связь между емкостными и диэлектрическими свойствами. Определение диэлектрической проницаемости сводится к измерению изменения емкости измерительного конденсатора при помещении исследуемого объекта между его обкладками. Затем измеренная ёмкость используется для расчёта диэлектрической проницаемости [17].



1 – исследуемый образец; 2 – термостат;
3 – термопара для контроля температуры образца; 4 – нагревательная печь

Рисунок 4 – Установка для температурных измерений
диэлектрических свойств образцов [17]

Предварительно производится нанесение серебряных электродов на плоские грани образцов. Образец с электродами размещается между измерительными электродами LCR-метра и помещается в измерительную печь. В настройках измерительного прибора указывается частота импеданса, а температура в печи регулируется с помощью изменения тока и напряжения. Показания с измерителя

иммитанса снимаются при помощи специального программного обеспечения, установленного на ЭВМ.

2.3 Автоматизация процесса диэлектрических измерений

Практически вся деятельность, что происходит в используемой лаборатории, частично автоматизирована, за исключением процесса фиксации показаний температуры образца с термопары. Данная процедура требует вмешательств и определенной концентрации на процессе, всякое изменение температуры на 1 °С фиксируется и забивается вручную человеком в программу «Excel» для последующей обработки полученных результатов. Человеческий фактор не может гарантировать точный результат, нередко из-за невнимательности упускается возрастание температуры на несколько градусов. Потому для ликвидации лишних погрешностей было принято решение автоматизировать процесс снятия показаний температуры с термопары. Предлагаемый проект существенно упростит задачу всем заинтересованным в данной деятельности в рамках лаборатории.

Для создания устройства, упрощающего исследование образцов, было сформулировано техническое задание; создана функциональная и принципиальная схемы устройства; изучена работа каждого элемента в представленной схеме; собрано устройство; написана программа для взаимодействия устройства с компьютером. Структурная схема устройства для автоматизации процесса фиксации показаний измерителя иммитанса продемонстрирована на рисунке 5.

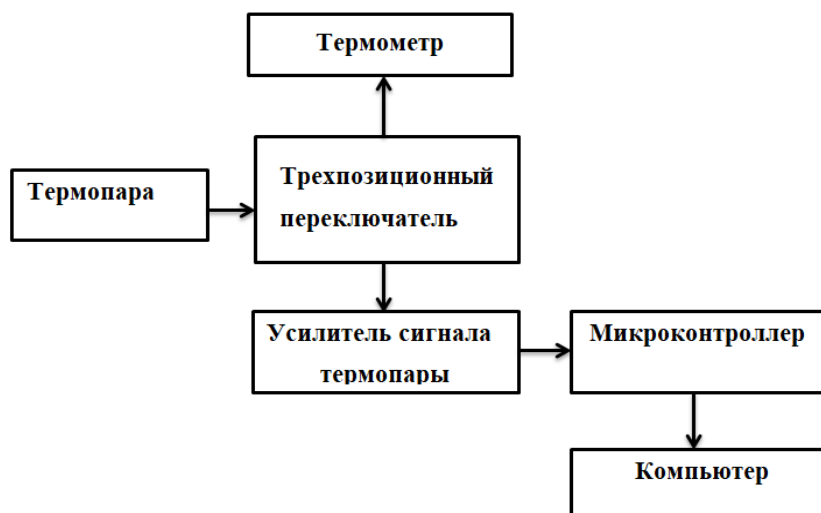


Рисунок 5 – Структурная схема устройства для автоматизации диэлектрических измерений

Согласно структурной схеме было собрано и протестировано устройство, принципиальная схема которого представлена на рисунке 6. Устройство собрано на базе платформы Arduino UNO. В цифровые порты Arduino UNO (D2-D6) подключается преобразователь сигнала терморпары MAX6675. Данный преобразователь был выбран исходя из рабочего температурного диапазона, небольшого шага измерения и невысокой стоимости, относительно других модулей.

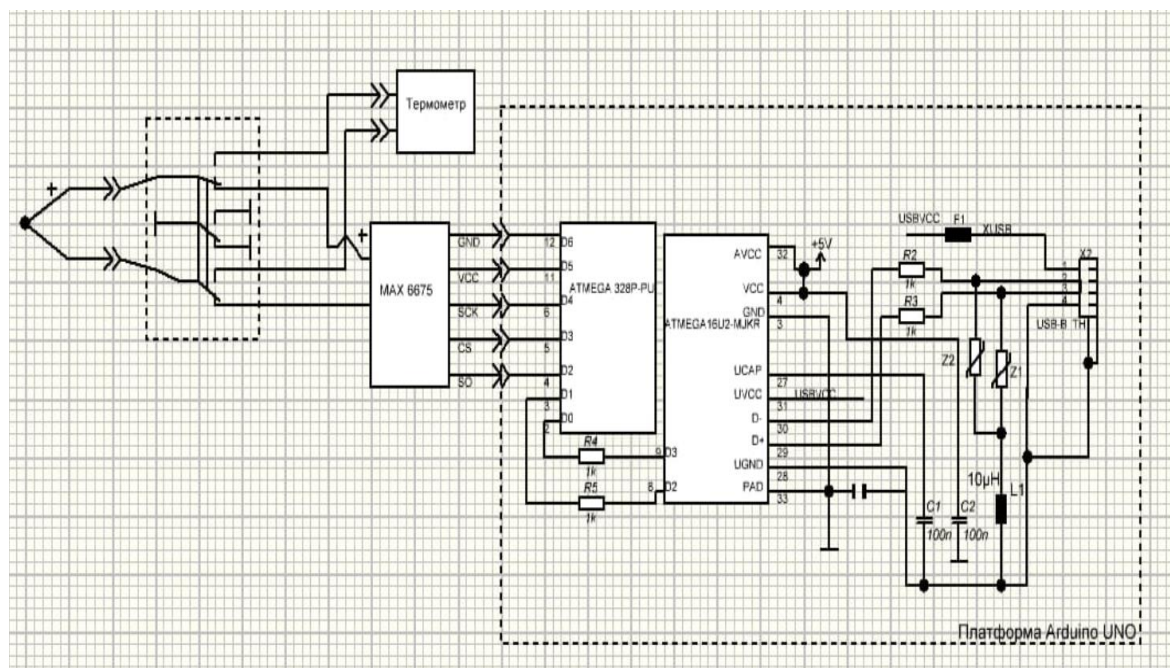


Рисунок 6 – Принципиальная схема устройства для автоматизации процесса снятия показаний измерителя иммитанса

В контактах преобразователя зажаты два соединительных провода, обратные концы которых припаяны к контактам с одной стороны переключателя, которые соответствуют рабочему положению, в котором фиксация показаний температуры происходит через Arduino, то есть режим автоматической фиксации показаний измерителя иммитанса. К средним контактам переключателя припаяны два соединительных провода, обратные концы которых зажаты в контактах подключения терморпары. К контактам с другой стороны переключателя припаяны соединительные провода, обратные концы которых зажаты в контактах подключения терморпары в цифровой термометр, то есть ручной режим фиксации показаний измерителя иммитанса. В Arduino UNO присутствует порт

USB Type-B, через него происходит питание установки и связь с ПО на ПК. Соединение выполнено за счёт шнура с разъёмами USB Type-B и USB Type-A 2.0, второй из которых подключён к ПК.

По результатам тестирования устройства для автоматизации процесса электрических измерений и фиксации температуры, подтверждено, что оно работает исправно и отлажено.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИИЗОПРОПИЛА АММОНИЯ

3.1 Исследование диэлектрических свойств образца DIPAB и композитов на его основе

Исследования диэлектрических свойств бромид диизопропиламмония и композитов на его основе методом диэлектрической спектроскопии проводились на частоте 100 кГц в интервале температур от 50 °С до 180 °С в режимах нагрев – охлаждение.

На первом этапе исследовался поликристаллический образец DIPAB в качестве эталонного, полученный из порошка и спрессованный в цилиндр высотой 1,3 мм и диаметром оснований 10 мм. При температуре свыше 160 °С бромид диизопропиламмония начинает разлагаться. Учитывая это, а также сведения из литературных данных, согласно которым фазовый переход DIPAB испытывает при температуре примерно 152 °С, нагревать образец выше 160 °С не являлось целесообразным. При помощи измерителя иммитанса были получены значения ёмкости, с помощью которых рассчитывалась диэлектрическая проницаемость и строились её зависимости от температуры. Полученные зависимости представлены на рисунке 7.

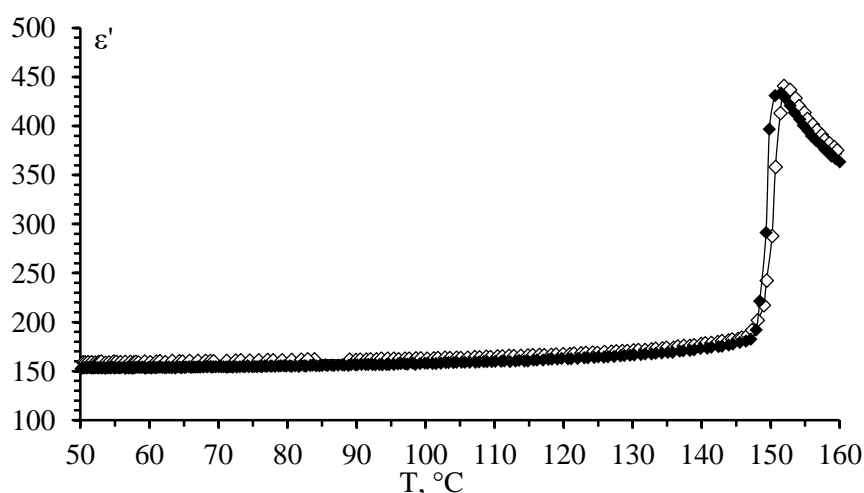


Рисунок 7 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости DIPAB от температуры при нагреве (чёрные маркеры) и охлаждении (белые маркеры)

Согласно полученным зависимостям, на нагреве и на охлаждении температура фазового перехода совпадает, то есть отсутствует гистерезис, и равна 152 °С. Пик диэлектрической проницаемости приходится на значение 440.

На следующем этапе необходимо было выяснить влияния объёмной доли частиц включений на свойства DIPAB. Для этого были исследованы образцы композитов $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,20; 0,30$). Образец с объёмной долей титаната бария $x = 0,20$ представляет собой цилиндр высотой 1,5 мм и диаметром 12 мм, а образец с $x = 0,30$ имеет высоту 2 мм и диаметр 10 мм. С помощью LCR-метра были получены значения ёмкости, рассчитана диэлектрическая проницаемость и построены её зависимости от температуры, которые представлены на рисунке 8.

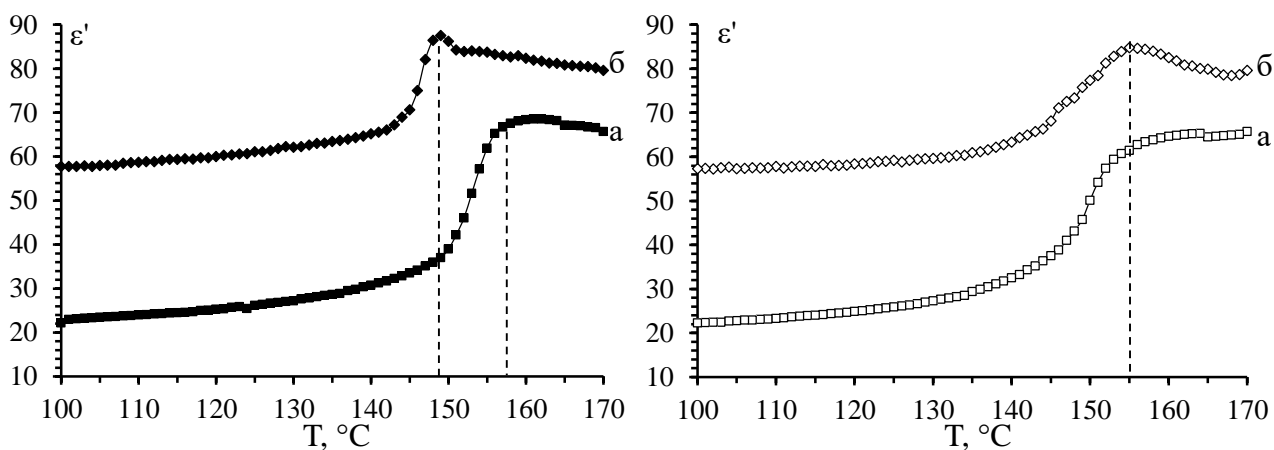


Рисунок 8 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости композита $(\text{DIPAB})_{0,80}/(\text{BaTiO}_3)_{0,20}$ (а) и композита $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{BaTiO}_3)_{0,30}$ (б) от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры)

В случае композита с объёмной долей титаната бария $x = 0,20$ можно наблюдать, что температура, на который приходится фазовый переход при нагреве, составляет примерно 158 °С. При охлаждении наблюдается небольшой гистерезис, и температура фазового перехода смещается на значение 155 °С. У образца с $x = 0,30$ фазовый переход при нагреве наблюдается около 149 °С, а при охлаждении – при температуре 155 °С. При увеличении объёмной доли титаната бария в несколько раз увеличиваются значения диэлектрической проницаемости. Смещение относительно чистого образца DIPAB и между композитами

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 в виде упругих напряжений на границах или электрическими, как диполь-дипольное взаимодействие между частицами.

Далее необходимо было выяснить влияние рода частиц включений на свойства DIPAB в композите. Для этого, помимо композита $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{BaTiO}_3)_{0,30}$ исследовались образцы композитов $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{PbTiO}_3)_{0,30}$ и $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{LiNbO}_3)_{0,30}$.

Образец с PbTiO_3 представляет собой цилиндр с высотой 2 мм и диаметром 10 мм. С помощью LCR-метра были получены значения ёмкости, рассчитана диэлектрическая проницаемость и построена её зависимость от температуры, которая представлена на рисунке 9.

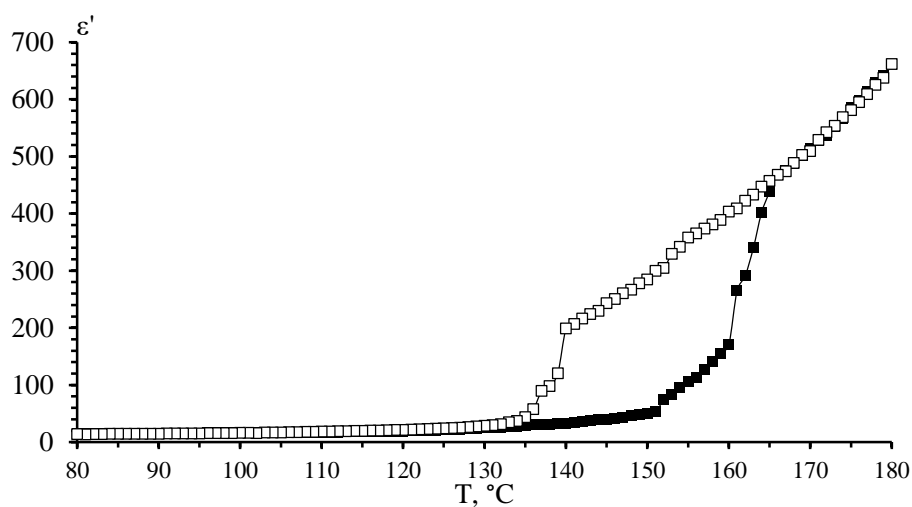


Рисунок 9 – Зависимость значений диэлектрической проницаемости композита $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{PbTiO}_3)_{0,30}$ от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры)

В случае композита с титанатом свинца можно наблюдать, что температура, на который приходится фазовый переход при нагреве, составляет примерно $166\text{ }^\circ\text{C}$, а после этого значения наблюдается сильный активационный рост. Его наличие связано с межслоевой поляризацией на границах частиц разного

рода. При охлаждении наблюдается значительный Гистерезис, и температура фазового перехода смещается на значение $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также появляется второй фазовый переход на температуре $136\text{ }^{\circ}\text{C}$. Возникновение дополнительного фазового перехода можно объяснить электрическим взаимодействием частиц бромида диизопрпил аммония и титаната свинца в композите.

Также был исследован композит бромида диизопрпиламмония с частицами включения ниобата, объёмная доля которого составила $x = 0,30$. Образец представляет собой цилиндр с высотой $1,6\text{ мм}$ и диаметром 10 мм . С помощью LCR-метра были получены значения ёмкости, рассчитана диэлектрическая проницаемость и построена её зависимость от температуры. Данная зависимость представлена на рисунке 10.

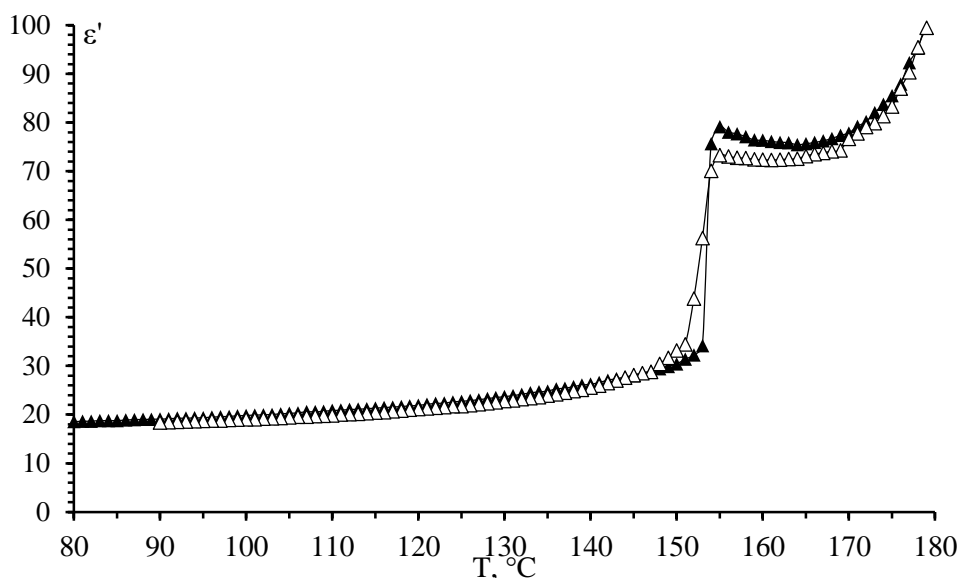


Рисунок 10 – Зависимость значений диэлектрической проницаемости композита $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{LiNbO}_3)_{0,30}$ от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры)

Для композита с ниобатом лития гистерезис отсутствует и точка Кюри, как на нагреве, так и на охлаждении, приходится на $155\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако включение частиц LiNbO_3 приводит к сильному уменьшению значений диэлектрической проницаемости. Это возникает в следствии того, что ниобат лития имеет большое значение спонтанной поляризации, а также он является одноосным сегнетоэлектриком и его спонтанная поляризация ориентируется только по одной оси.

Сравнение влияния сегнетоэлектрических частиц включений разного рода на диэлектрические свойства органического сегнетоэлектрика DIPAB показано на рисунке 11.

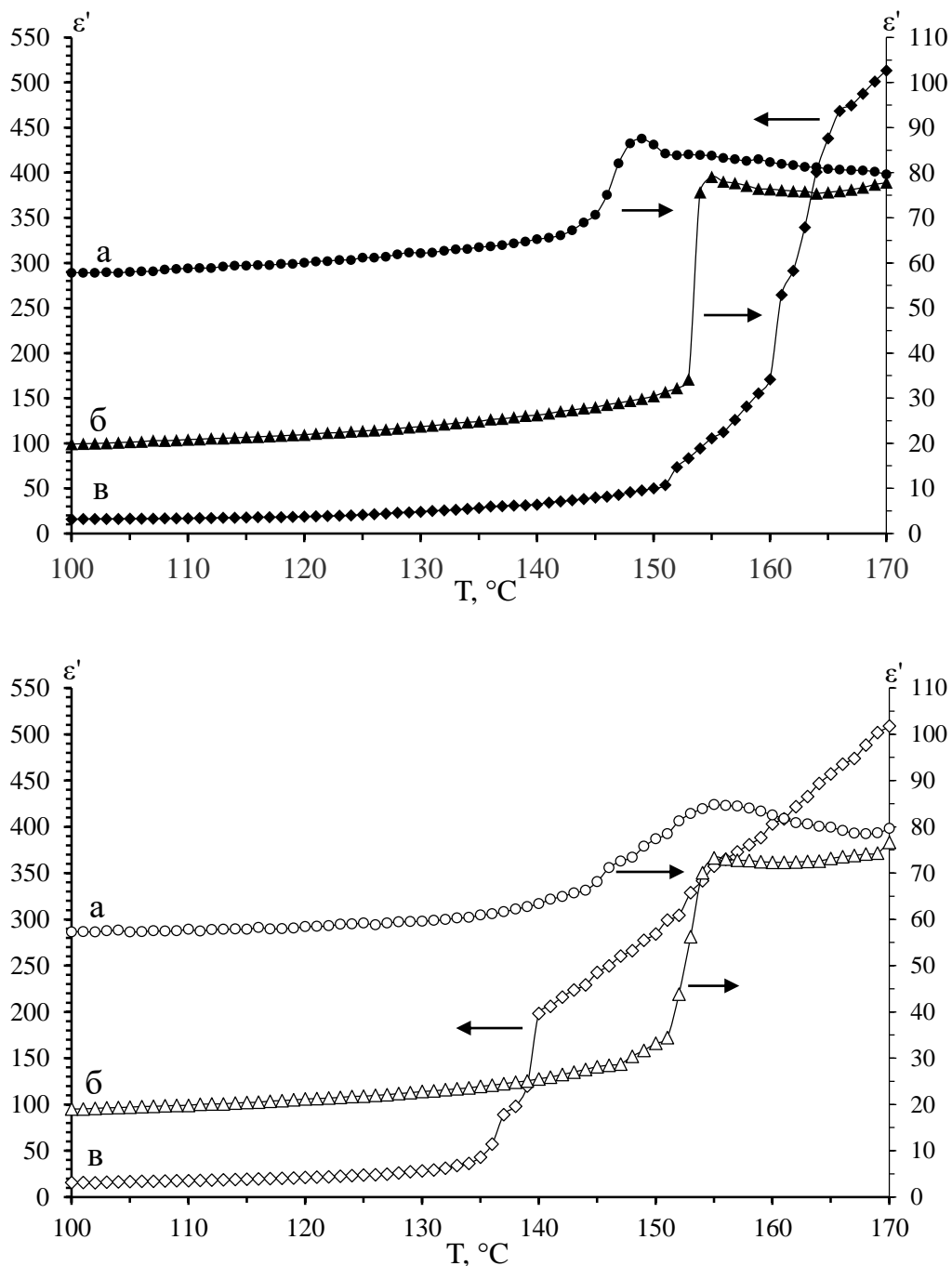


Рисунок 11 – Сравнение зависимостей диэлектрической проницаемости для композитов $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{BaTiO}_3)_{0,30}$ (а), $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{LiNbO}_3)_{0,30}$ (б) и $(\text{DIPAB})_{0,70}/(\text{PbTiO}_3)_{0,30}$ (в) от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры). Стрелки указывают на ось, к которой относится каждая кривая зависимости

Анализируя представленное сравнение было замечено, что от рода добавки по-разному изменяются характеры зависимостей, температуры фазовых переходов и средние значения диэлектрической проницаемости.

3.2 Исследование диэлектрических свойств образцов DIPAI и композитов на его основе

Исследования диэлектрических свойств иодида диизопропиламмония и композитов на его основе методом диэлектрической спектроскопии проводились на частоте 100 кГц в интервале температур от 40 °С до 120 °С в режимах нагрев – охлаждение.

Как и в предыдущем случае, в качестве эталонных исследовались образцы DIPAI: монокристалл с размерами $l_1 = 0,005$ м, $l_2 = 0,006$ м, $h = 0,001$ м, и поликристаллический образец полученный из порошка и спрессованный в цилиндр высотой 2,5 мм и диаметром оснований 10 мм. С помощью LCR-метра были измерены значения ёмкости, с помощью которых рассчитывалась диэлектрическая проницаемость и строилась её зависимость от температуры образца. Полученные зависимости представлены на рисунке 12.

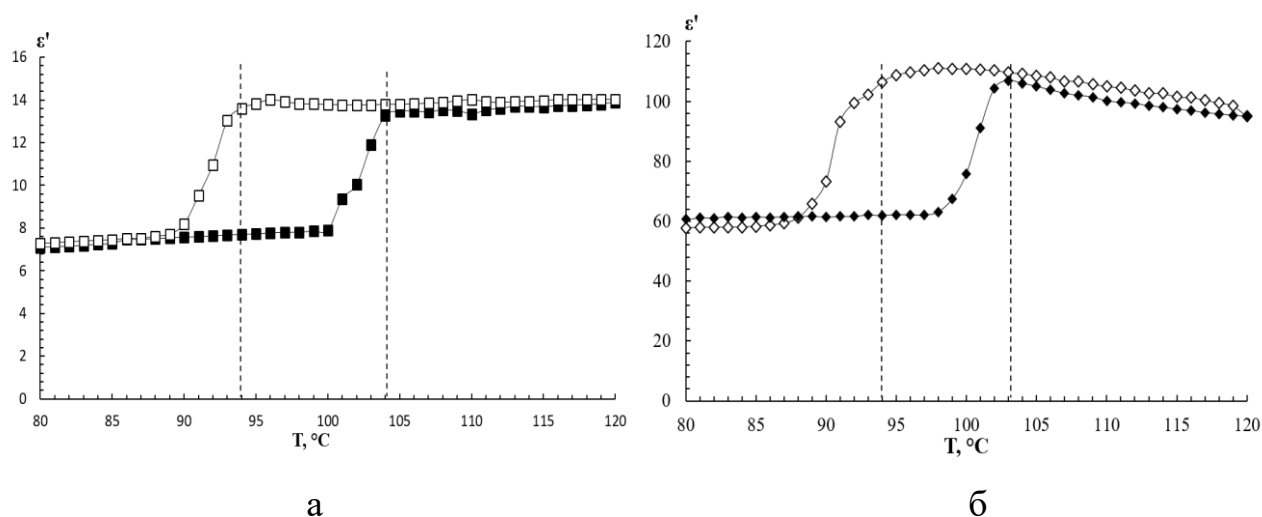


Рисунок 12 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости монокристалла (а) и поликристаллического образца (б) DIPAI от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры)

Друг от друга показанные зависимости отличаются порядком значений диэлектрической проницаемости. У обоих образцов фазовый переход на нагреве

приходится на 104 °С, сегнетоэлектрическая фаза отсутствует ввиду того, что при нагреве не наблюдается фазовый переход при температуре 89 °С [8], а при охлаждении наблюдается структурный фазовый переход при температуре 95 °С.

На следующем этапе исследовались поликристаллические образцы, первым из которых выступил $(\text{DIPAI})_{0,95}/(\text{PbTiO}_3)_{0,05}$. Зависимости его значений диэлектрической проницаемости от температуры представлена на рисунке 13.

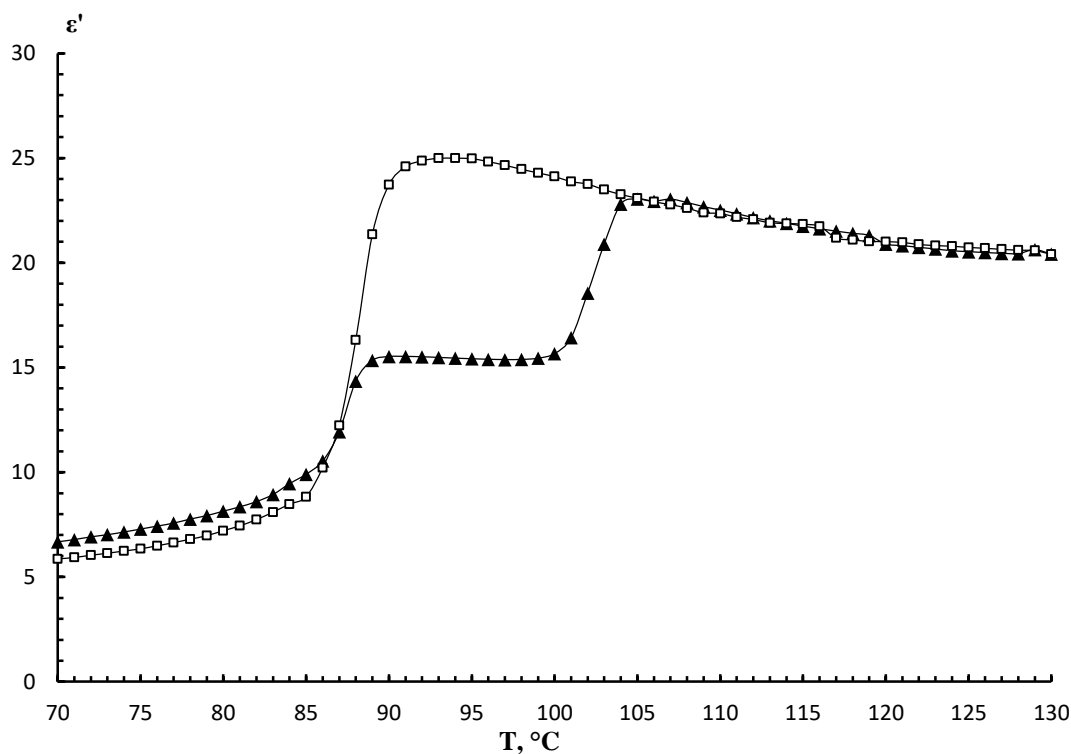


Рисунок 13 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости поликристаллического композита $(\text{DIPAI})_{0,95}/(\text{PbTiO}_3)_{0,05}$ от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры)

В данном композите, как и в следующих, на фазе нагрева присутствуют две точки Кюри, первая из которых находится при температуре 89 °С, а вторая же при стандартных, для диизопропила аммония иодида, 105 °С, что свидетельствует о наличии у данного образца сегнетоэлектрической фазы. На этапе охлаждения вновь заметен гистерезис, наблюдается только один фазовый переход, который приходится на температуру 91 °С.

Следующим исследовался композит $(\text{DIPAI})_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$. Его зависимости значений диэлектрической проницаемости от температуры представлены на рисунке 14.

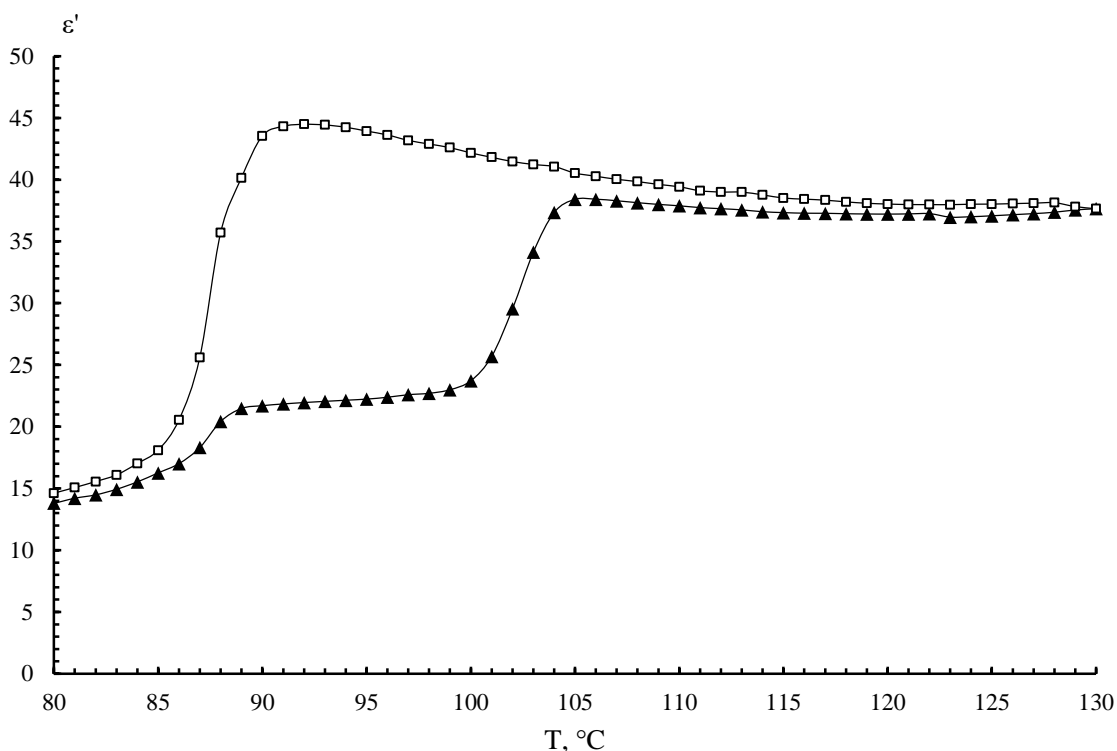


Рисунок 14 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости поликристаллического композита $(\text{DIPAI})_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры)

В случае данного композита первый фазовый переход на стадии нагрева приходится на $89\text{ }^{\circ}\text{C}$, второй на $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. На стадии охлаждения фазовый переход наблюдается при температуре $91\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сравнивая зависимости данного образца с зависимостями прошлого можно заметить, что численные значения диэлектрической проницаемости возросли как до первого фазового перехода, так и после второго фазового перехода.

Последним с DIPAI исследовался образец композита $(\text{DIPAI})_{0,50}/(\text{PbTiO}_3)_{0,50}$. С помощью LCR-метра были получены значения ёмкости, рассчитана диэлектрическая проницаемость и построена её зависимость от температуры. Данная зависимость представлена на рисунке 15.

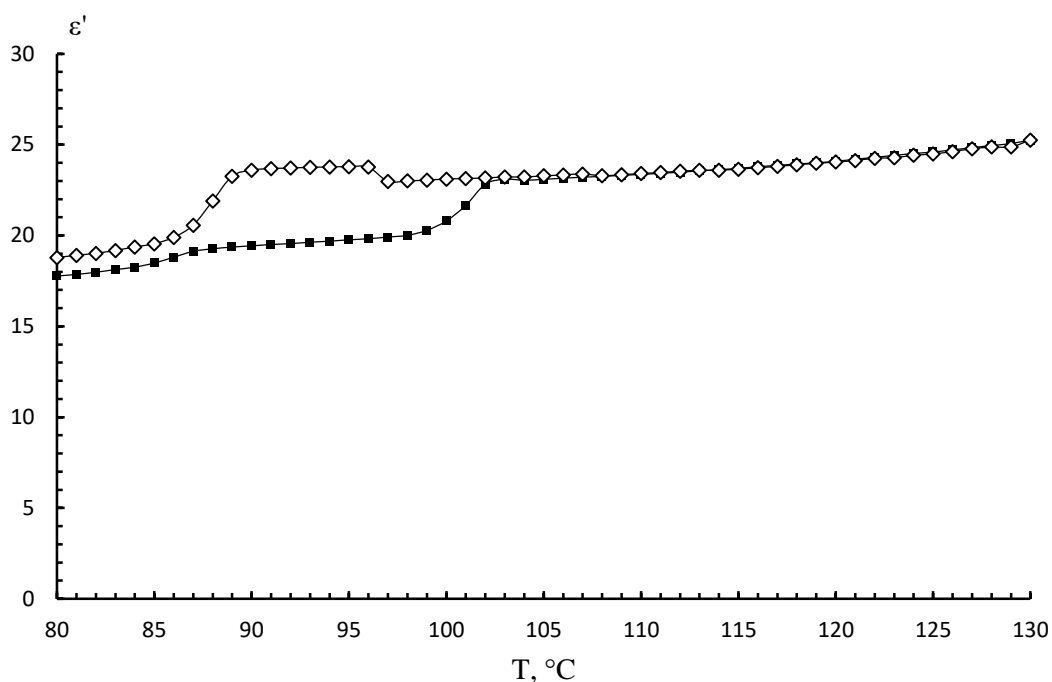


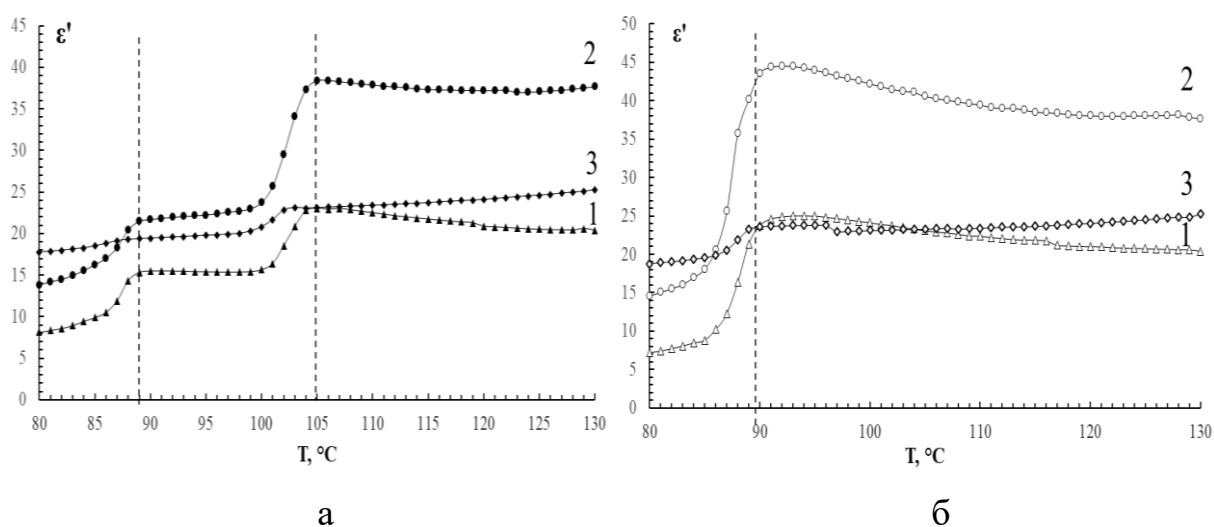
Рисунок 15 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости поликристаллического композита $(\text{DIPAI})_{0,50}/(\text{PbTiO}_3)_{0,50}$ от температуры при нагреве (тёмные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры)

Анализируя полученные зависимости было замечено, что сегнетоэлектрическая фаза в данном образце не регистрируется и при нагреве наблюдается только фазовый переход при температуре 102 °C. При охлаждении фазовый переход приходится на 89 °C, однако на значениях в 96 °C был замечен небольшой рост значения диэлектрической проницаемости, не характерный для предшествующего снижения значений.

Сравнивая и анализируя данные зависимости с предыдущими было замечено, что значения диэлектрической проницаемости до фазового перехода у композита $(\text{DIPAI})_{0,50}/(\text{PbTiO}_3)_{0,50}$ в 1,3 раза выше чем у образца $(\text{DIPAI})_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и в 2,8 раза выше, чем у композита $(\text{DIPAI})_{0,95}/(\text{PbTiO}_3)_{0,05}$.

Однако разброс значений в результате фазового перехода у последнего образца значительно меньше чем у предшествующих. Вероятно, что существует соотношение объёмных долей, при котором достигается максимальное значение диэлектрической проницаемости для композита иодида диизопропиламмония с титанатом свинца, находящееся между $x = 0,10$ и $x = 0,50$.

На рисунке 16 представлено сравнение зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры для разных объёмных долей частиц титаната свинца в диизопропиламмония иодид при нагреве и охлаждении.



1 – $x = 0,05$; 2 – $x = 0,10$; 3 – $x = 0,50$.

Рисунок 16 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости от температуры для композитов $(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ при нагреве (а) и охлаждении (б)

При добавлении $x = 0,05$ титаната свинца появляется сегнетоэлектрическая фаза при нагреве в интервале температур от 89°C до 105°C . Это обусловлено тем, что титанат свинца является линейным сегнетоэлектриком и его частицы имеют дипольный момент, способный индуцировать сегнетоэлектрическую фазу в DIPAI.

При увеличении объёмной доли титаната свинца от $x = 0,05$ до $x = 0,10$ в два раза возрастают значения диэлектрической проницаемости. Однако, при увеличении объёмной доли до $x = 0,50$ происходит спад значений диэлектрической проницаемости, а сегнетоэлектрическая фаза не регистрируется. Такое происходит потому что, в случае $x = 0,05$ и $x = 0,10$ частицы PbTiO_3 , которые обладают большим значением спонтанной поляризации, достаточно удалены друг от друга, что позволяет им взаимодействовать с частицами DIPAI, а при $x = 0,50$ в образце происходит так называемый эффект перколяции и частицы титаната свинца взаимодействуют только между собой.

3.3 Исследование диэлектрических свойств образца DIPАС и композита на его основе

Исследования диэлектрических свойств хлорида диизопропиламмония и композита на его основе методом диэлектрической спектроскопии проводились на разных частотах: 1, 10, 100 и 500 кГц в интервале температур от 20 °С до 180 °С в режимах нагрев – охлаждение.

На первом этапе исследовался чистый DIPАС, образец которого представлял собой спрессованный цилиндр высотой 2 мм и диаметром 10 мм. При помощи LCR-метра были измерены значения емкости, используя которые была посчитана и построена зависимость диэлектрической проницаемости образца от его температуры. Значения снимались как для нагрева (до 170 °С), так и для охлаждения. На рисунке 17 представлена температурные зависимости ϵ' при нагреве на разных частотах. Первый фазовый переход во всех случаях при нагреве наблюдается при температуре около 166 °С, что соответствует литературным данным.

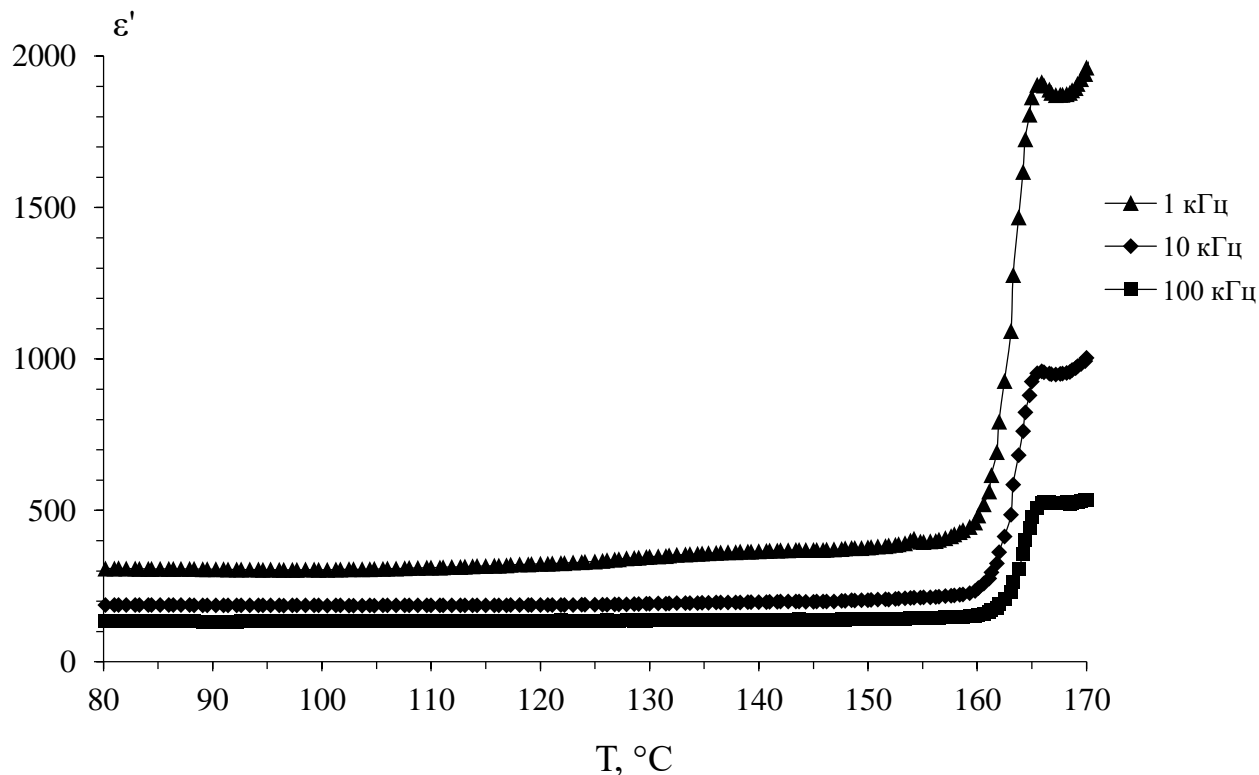


Рисунок 17 – Зависимость значений диэлектрической проницаемости DIPАС от температуры при нагреве

При охлаждении, представленном на рисунке 18, максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при той же температуре.

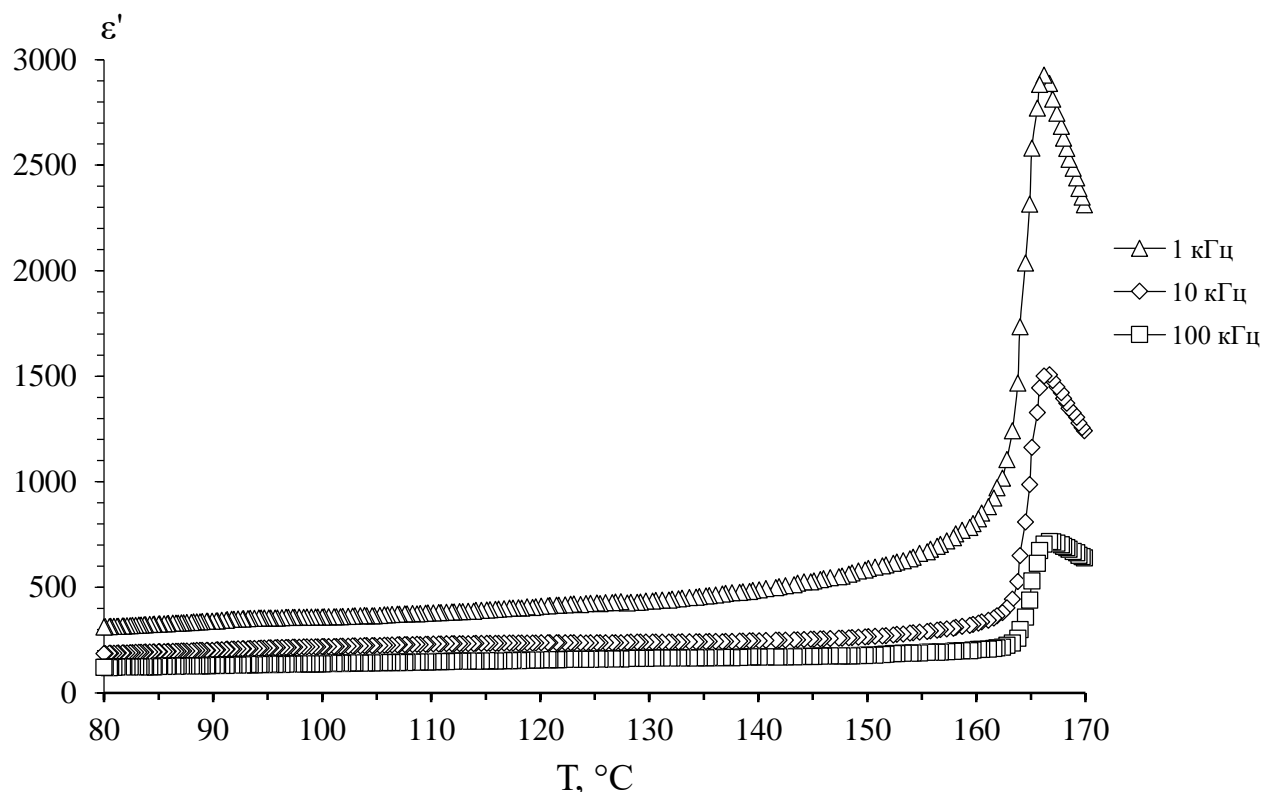


Рисунок 18 – Зависимость значений диэлектрической проницаемости чистого DIPAC от температуры при охлаждении

При нагреве и охлаждении значения диэлектрической проницаемости зависят от частоты измерений, что свидетельствует о наличии низкочастотной дисперсии.

На следующем этапе был исследован композит $(\text{DIPAC})_{0,70}/(\text{PbTiO}_3)_{0,30}$. Образец представляет собой цилиндр с высотой 1,6 мм и диаметром 1 см. С помощью LCR-метра были получены значения, рассчитана диэлектрическая проницаемость и построена её зависимость от температуры при значениях частот 10, 100 и 500 кГц. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении представлены на рисунках 19 и 20 соответственно.

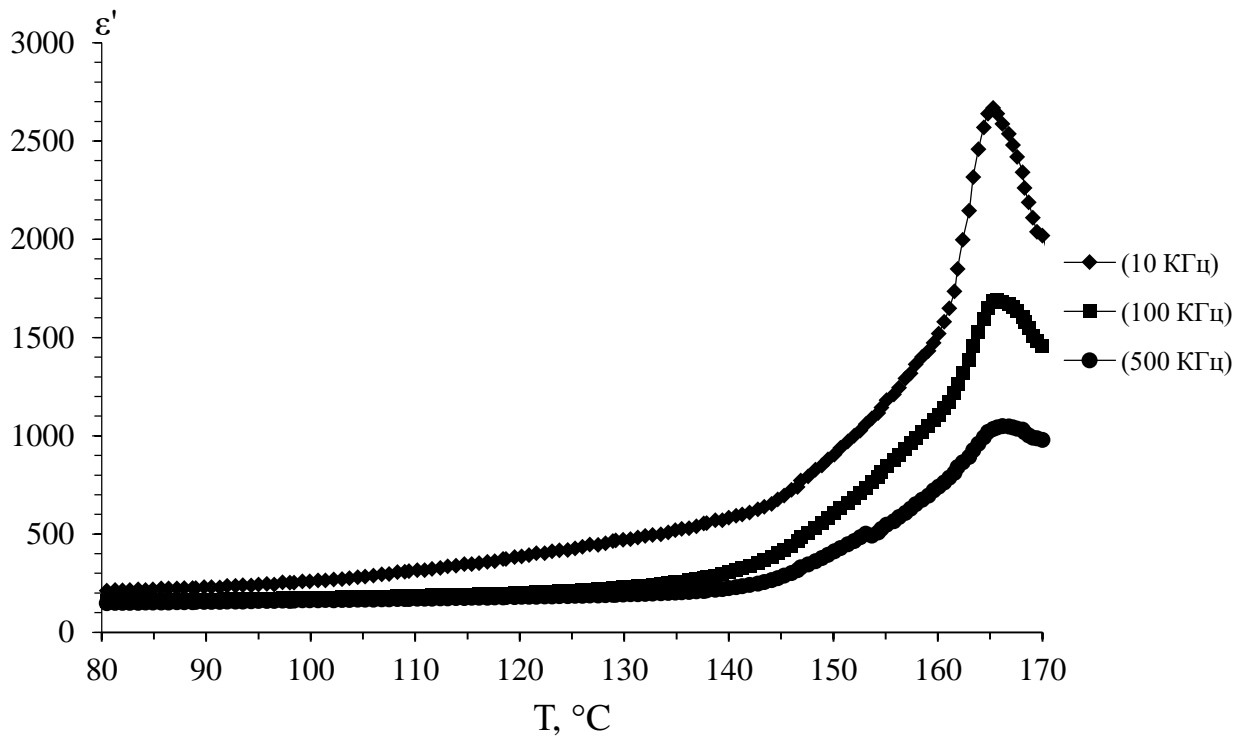


Рисунок 19 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости композита $(\text{DIPAC})_{0,70}/(\text{PbTiO}_3)_{0,30}$ от температуры при нагреве

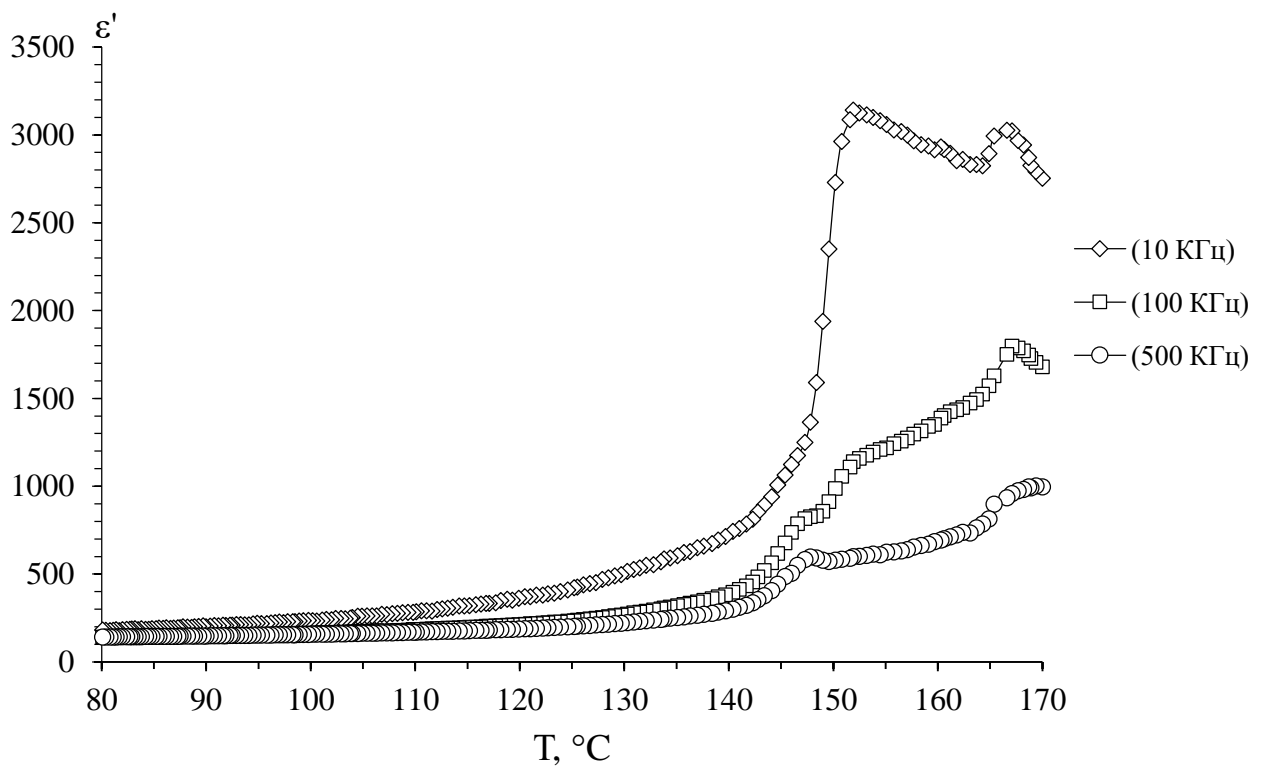


Рисунок 20 – Зависимости значений диэлектрической проницаемости композита $(\text{DIPAC})_{0,70}/(\text{PbTiO}_3)_{0,30}$ от температуры при охлаждении

Из представленных графиков следует, что в композите появляется дополнительный фазовый переход при температуре 153 °С, который при нагреве наблюдается на частоте 500 Гц, на более низких частотах данный максимум существенно размыт. При охлаждении переход при температуре 152 °С более явно выражен и с понижением частоты его максимум увеличивается. Основной фазовый переход при нагреве и охлаждении наблюдается при температуре примерно 165 °С. Это может быть связано с диполь-дипольным взаимодействием между частицами хлорида диизопропил аммония и титаната свинца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной выпускной квалификационной работы были исследованы методом диэлектрической спектроскопии композиты на основе органических сегнетоэлектриков семейства диизопропила аммония с сегнетоэлектрическими частицами включений – бромид диизопропила аммония: $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,30$), $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ ($x = 0,30$), $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,30$); иодид диизопропил аммония: $(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,50$); хлорид диизопропил аммония: $(\text{DIPAC})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,30$). Были получены значения диэлектрической проницаемости для каждого образца и построены их зависимости от температуры, на основе которых были выяснены изменения диэлектрических свойств органических сегнетоэлектриков семейства диизопропиламмония в зависимости от рода частиц включений и их объёмных долей.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– показано, что при добавлении к бромиду диизопропиламмония частиц включений титаната бария уменьшаются значения диэлектрической проницаемости, однако при увеличении объёмной доли частиц включений с $x = 0,20$ до $x = 0,30$ происходит рост значения пика диэлектрической проницаемости в композите;

– установлено, что в композитах на основе бромида диизопропиламмония добавление частиц включений приводит к увеличению температуры фазового перехода во всех исследуемых образцах, значение этой температуры, а также величина диэлектрической проницаемости зависят от рода частиц включений;

– обнаружено, что увеличение объёмной доли частиц включений титаната свинца в композите $(\text{DIPAI})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ от $x = 0,05$ до $x = 0,10$ приводит к росту значений диэлектрической проницаемости. При $x = 0,50$ значения диэлектрической проницаемости образца падают, а температура сегнетоэлектрического фазового перехода не регистрируется;

– установлено, что добавление частиц титаната свинца к хлориду ди-
изопропиламмония, не обладающему сегнетоэлектрической фазой в чистом со-
стоянии, приводит к появлению дополнительного фазового перехода в компо-
зите $(\text{DIPAC})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$, соответствующего сегнетоэлектрическому состоя-
нию, за счёт диполь-дипольного взаимодействия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Барышников, С.В. Размерный эффект в нанокompозитах на основе молекулярного сегнетоэлектрика бромида диизопропиламмония / С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, Е.В. Чарная, И.В. Егорова // Физика твёрдого тела. – 2019. – Т. 61, Вып. 2. – С. 273-277.

2 Милинский, А.Ю. Размерные эффекты в иодиде диизопропиламмония / А.Ю. Милинский // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: XVII региональная научная конференция, посвященная 150-летию открытия периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, Благовещенск, 15–21 сентября 2019 года. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2019. – С. 93-96.

3 Барышников, С.В. Электрические взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков хлорида диизопропиламмония и титаната свинца / С.В. Барышников, А.Ю. Милинский // Физика твёрдого тела. – 2021. – Т. 63, Вып. 6. – С. 772-775.

4 Megabook.ru : Универсальная энциклопедия Кирилла и Мефодия [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа : <https://megabook.ru/article/Бария%20титанат>. – 10.05.2022.

5 Милинский, А.Ю. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических нанокompозитов $C_6H_{16}NBr/Al_2O_3$ / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В. Чарная, И.В. Егорова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – № 12. – С. 1812-1815.

6 Барышников, С.В. Сегнетоэлектрические свойства композитов на основе бромида диизопропиламмония и титаната свинца / С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Т.А. Мередилина // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2019. – Т. 12, Вып. 4. – С. 17-24.

7 Стукова, Е.В. Влияние частиц титаната бария на фазовые переходы бромида диизопропиламмония в композитах $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ / Е.В. Стукова,

Е.Ю. Королева, С.В. Барышников, А.В. Сахненко // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – № 9. – С. 1272-1275.

8 Милинский, А.Ю Влияние наноконфайнмента на кинетику фазовых переходов в органическом сегнетоэлектрике DIPAI / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В. Чарная, И.В. Егорова, Н.И. Ускова // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №7. – С. 1059-1063.

9 Милинский, А.Ю. Условия формирования сегнетоэлектрической фазы в иодиде диизопропиламмония / А.Ю. Милинский, С. В. Барышников, Е.В. Чарная, И.В. Егорова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – № 9. – С. 1276-1278.

10 Антонов, А.А. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства композита $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{IN})_{0.9}/(\text{VATiO}_3)_{0.1}$ / А.А. Антонов, С.В. Барышников, И.В. Егорова // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. – 2018. – Т. 16. – С. 165-169.

11 Ускова, Н.И. Структурная эволюция молекулярного сегнетоэлектрика хлорида диизопропиламмония (DIPAC)/ Н. И. Ускова, Е. В. Чарная, Д. Ю. Подорожкин, С. В. Барышников, И. В. Егорова, А. Ю. Милинский // Физика твёрдого тела. – 2020. – Т. 62, Вып. 7. – С. 1055-1058.

12 Стукова, Е.В. Фазовые переходы в композитах на основе хлорида диизопропиламмония и титаната свинца / Е. В. Стукова, С. В. Барышников // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2020. – Т. 13, Вып. 3. – С. 15-22.

13 Задорожная, О.Н. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl})_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ / О. Н. Задорожная // Молодёжь XXI века: шаг в будущее : Материалы XXIII региональной научно-практической конференции, Благовещенск, 24 мая 2022 года. Том 4. – Благовещенск: Дальневосточный государственный аграрный университет, 2022. – С. 155-157.

14 Saripalli R.K., Swain D., Prasad S., Nhalil H., Bhat H.L., Guru Row T.N., Elizabeth S. Observation of ferroelectric phase and large spontaneous electric polarization

in organic salt of diisopropylammonium iodide // J. Appl. Phys. – 2017. – Т. 11. – С. 121.

15 Пат. 2656497 Российская Федерация, МПК C01G 21/00, C01G 23/00. Способ получения титаната свинца / Шеверина В.А., Бурмистров И.Н., Лапшинов О.В., Ковалева С.В., Ермоленко А.В., Румянцева В.И., Логинов М.С., Шевелев А.А., Попов Е.В.; Федеральное государственное бюджетное учреждение "27 Научный центр" Министерства обороны Российской Федерации. – № 2017110362 ; Заявл. 28.03.2017; Оpubл. 05.06.2018, Бюл. № 16.

16 Малышкина, И. А. Основы метода диэлектрической спектроскопии: учеб. пособие / И. А. Малышкина. – М. : Физический факультет МГУ, 2012. – 80 с.

17 Физика активных диэлектриков: учеб. пособие / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский; под ред. проф. В.П. Сахненко. – Ростов н/д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 480 с.