

Пленки 2-метилбензимидазолперхлората $C_8H_8N_2 \cdot HClO_4$: фазовые превращения, кристаллическая структура и диэлектрические свойства

© Е.В. Балашова, А.А. Левин, Б.Б. Кричевцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 8 июля 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Пленки полуорганического соединения 2-метилбензимидазолперхлората ($MBI \cdot HClO_4$) выращены методом испарения при комнатной температуре из водного раствора $MBI \cdot HClO_4$ на подложках из кварцевого стекла и сапфира. Приводятся результаты рентгенодифракционных измерений кристаллической структуры пленок $MBI \cdot HClO_4$ до и после плавления и кристаллизации, а также температурных изменений емкости, диэлектрических потерь и проводимости пленок с одновременной регистрацией фазовых трансформаций с помощью поляризационного микроскопа.

Ключевые слова: фазовые превращения, кристаллическая структура, диэлектрические свойства, ионные жидкости, полуорганические кристаллы.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59447.6466k

В последнее время большое внимание уделяется поиску и изучению новых полуорганических кристаллов и пленок, которые могут быть использованы для получения многофункциональных материалов для сбора энергии, создания гибких материалов для электроники, датчиков различных полей, пьезоэлектрических элементов, нелинейно-оптических устройств, мембран топливных элементов для водородной энергетики, биомедицинских и биотехнологических устройств и т.д. Особый интерес в связи с этим вызывают кристаллы и пленки, синтезированные из водных растворов хлорной кислоты ($HClO_4$) с различными органическими компонентами, поскольку они могут обладать сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами, а также образовывать пластические промежуточные фазы [1–4].

Недавно в ФТИ им. А.Ф. Иоффе авторами настоящей работы были выращены новые кристаллы 2-метилбензимидазолперхлората ($MBI \cdot HClO_4$) [5] путем соединения перхлорной кислоты ($HClO_4$) и органического молекулярного сегнетоэлектрика 2-метилбензимидазола $C_8H_8N_2$ (MBI) [6]. Полуорганические кристаллы $MBI \cdot HClO_4$ имеют моноклинную centrosymmetric решетку с пространственной группой $P2_1/n$ (14) с четырьмя формульными единицами $(C_8H_8N_2)(HClO_4)$ на элементарную ячейку ($Z = 4$). Как показали calorimetric и диэлектрические исследования кристаллов, при температурах выше температуры плавления $T_{c1}^h = 168.4^\circ C$ расплав $MBI \cdot HClO_4$ обладает свойствами ионной жидкости (ИЖ), а при температурах ниже $T_{c1}^c = 157.8^\circ C$ проявляется промежуточная твердая фаза, отличная от фазы, реализующейся при комнатной температуре [5].

Цель настоящей работы состоит в получении пленок $MBI \cdot HClO_4$ на различных подложках, сравнении кристаллической структуры пленок, полученных из раствора и расплава, и изучении диэлектрических свойств пленок при фазовых трансформациях с одновременной фотографической фиксацией состояния и структуры пленок в поляризационном микроскопе.

Сначала пленки $MBI \cdot HClO_4$ выращивались методом испарения при комнатной температуре из водного раствора $MBI \cdot HClO_4$ на подложках из кварцевого стекла и сапфира (Al_2O_3). Такие подложки ранее использовались для выращивания пленок аминокислотных сегнетоэлектриков [7]. При повышении температуры выше $T_{c1}^h \approx 426 K$ ($153^\circ C$) пленка $MBI \cdot HClO_4$ переходила в жидкое состояние, и при последующем понижении температуры до комнатной получалась пленка, приготовленная из расплава. Для проведения диэлектрических измерений на подложки сапфира предварительно методом фотолитографии наносилась система встречно-штыревых электродов (ВШЭ) из золота. Ширина электродов составляла $50 \mu m$, расстояние между электродами $50 \mu m$, число пар электродов $N = 30$. В полученных структурах (пленка $MBI \cdot HClO_4$ /ВШЭ/подложка Al_2O_3) проводились измерения емкости C , диэлектрических потерь $tg \delta$ и проводимости G между ВШЭ в диапазоне частот $f = 25 - 10^6 Hz$ и температурном интервале $100 - 460 K$ с помощью LCR-метров MIT 9216A (ООО „Протек Инструмент“, Кёригидо, Республика Корея) и E7-20 (MNIPI, Минск, Беларусь) с использованием программного пакета LabView (версия 2011, NIST, Гейтерсбург, Мэриленд, США). Одновременно с проведением диэлектрических измерений состояние пленки контролировалось с помощью поляризационного микроскопа ЛабоПол-3. Фотографировались изображе-

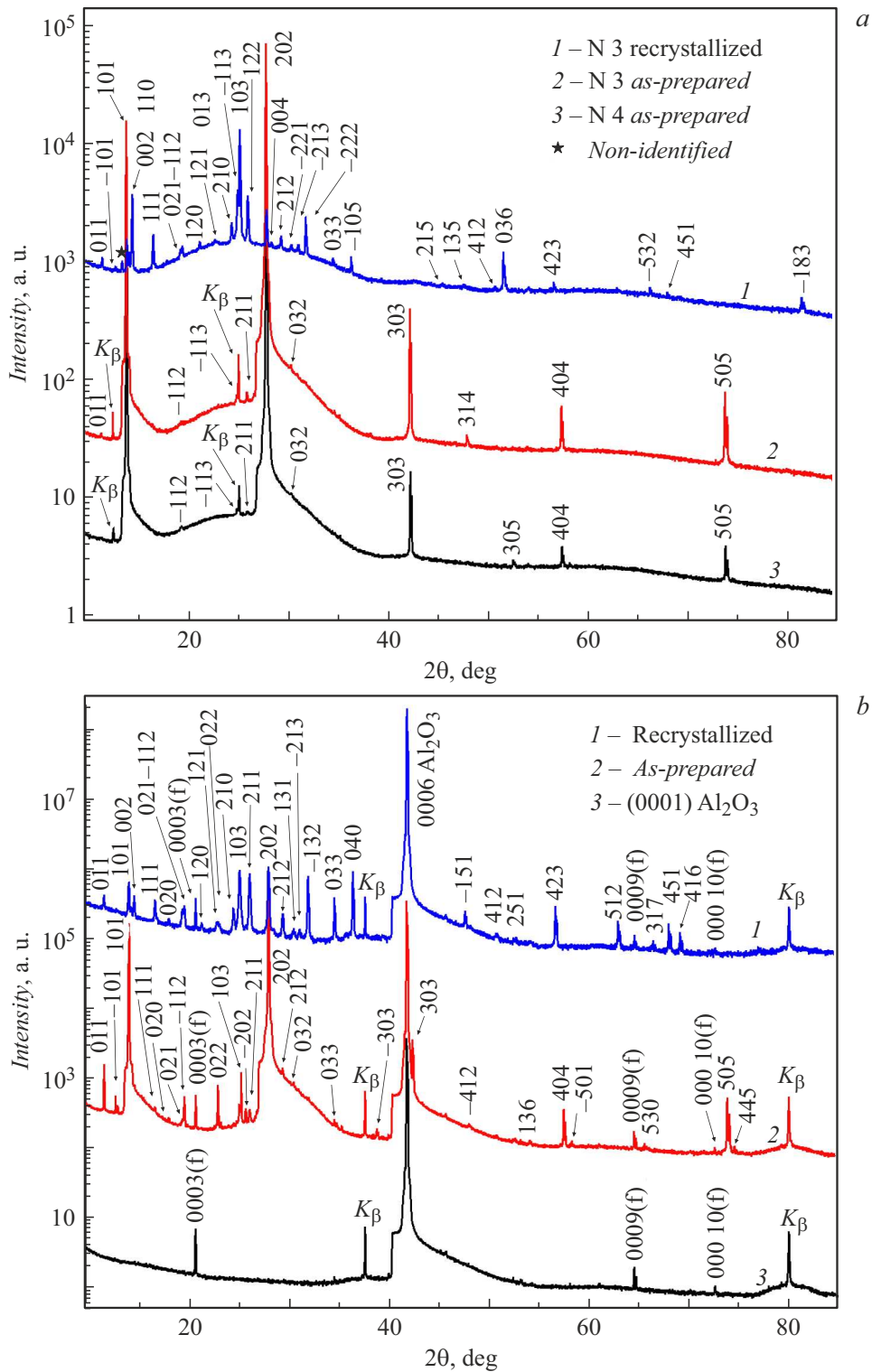


Рис. 1. РД-картины пленок $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ на подложках из плавленого кварца (SiO_2) (a) и из монокристаллической пластины (0001) Al_2O_3 (b). На фрагменте b для сравнения показана РД-картина подложки (0001) Al_2O_3 без пленки. На фрагментах a и b приведены индексы Миллера hkl наблюдаемых рефлексов для материала пленки $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$, имеющего моноклинную симметрию решетки, и индексы Миллера–Браве $hkil$ рефлексов подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ромбоэдрической симметрии в гексагональной установке. Символом f на фрагменте b указаны рефлексы (0001) Al_2O_3 -подложки, запрещенные симметрией. Рефлекс неидентифицированной фазы в пленке после рекристаллизации на подложке из SiO_2 -стекла показан звездочкой. Также обозначены остатки сильных рефлексов, отвечающих K_β -излучению.

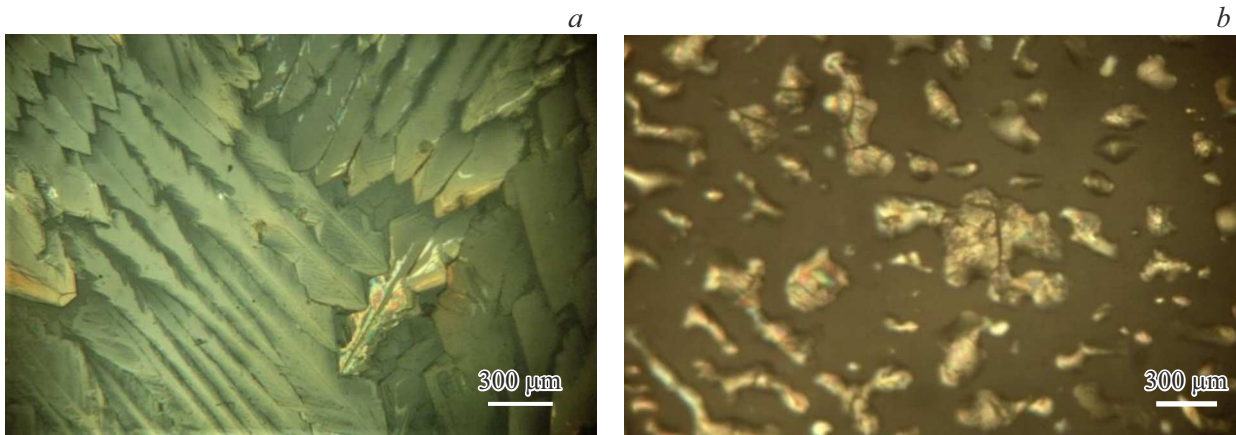


Рис. 2. *a* — изображение в поляризационном микроскопе пленки $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ в начальной низкотемпературной фазе, полученное при температуре $T = 27^\circ\text{C}$. Пленка выращена из раствора на подложке Al_2O_3 при комнатной температуре. *b* — изображение той же пленки при $T = 38.5^\circ\text{C}$, полученное после охлаждения из расплава $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$.

ния пленки в проходящем или отраженном свете в скрещенных или параллельных поляризаторах.

Рентгенодифракционные (РД) измерения пленок $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ до и после расплавления и кристаллизации проводились на рентгеновском порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при температуре $T_{\text{meas}} = 313 \pm 1 \text{ K}$ в симметричном режиме $\theta-2\theta$ -сканирования. Дополнительно с целью определения угловых поправок к измеренным дифрактограммам проводились измерения подложек и пленок, помещенных в порошок NaCl , положение РД-рефлексов которого было откалибровано с помощью порошкового стандарта Si640f (NIST, США).

Как видно из рис. 1, все наблюдаемые рефлексы пленки на подложке из кварцевого стекла (образцы № 3 и 4) и на монокристаллической подложке (0001) Al_2O_3 (до и после рекристаллизации) относятся к моноклинному соединению $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ (пространственная группа $P2_1/n$ (14)) [5]. Таблица содержит значения параметров (a , b , c и угла моноклинности β) и объема (V_{cell}) моноклинной элементарной ячейки кристаллов и пленок $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$, вычисленные с помощью программы Celsiz [8], которые, как видно из таблицы, близки по величине. Рекристаллизация приводит к изменению объема элементарной ячейки V_{cell} в сторону приближения к значению, наблюдаемому для порошка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ [5], приготовленного перетиранием выращенных монокристаллов.

Как показали результаты РД-исследований, пленки, выращенные из водного раствора, на $\sim 99.9 \text{ wt.}\%$ состоят из крупных кристаллитов $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ той же пространственной группы $P2_1/n$ (14), что и объемные кристаллы [5], с кристаллографическими плоскостями ($h0h$), параллельными поверхности пленки (рис. 1, *a, b*). Это следует из того, что наблюдаемые рефлексы $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ типа $h0h$ наиболее сильные и очень узкие,

особенно в случае подложки Al_2O_3 . В то же время рефлексы другого типа очень слабые (с относительными интенсивностями $\sim 0.1\%$ и менее), и их только ограниченное количество. После нагревания до полного расплавления пленки ($T_{c1}^h \approx 426 \text{ K}$ (153°C)) и понижения температуры до комнатной происходит рекристаллизация $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$, в результате чего рефлексы $h0h$ становятся более широкими и появляется большее количество рефлексов с произвольными hkl более сильных по интенсивности, чем до рекристаллизации. Можно заключить, что рекристаллизация приводит к исчезновению крупных согласованно ориентированных кристаллитов и образованию более мелких кристаллитов с рассогласованной ориентацией.

Это подтверждается оптическими наблюдениями. На рис. 2, *a* представлена фотография пленки $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$, полученная с помощью поляризационного микроскопа в скрещенных поляризаторах, в начальной низкотемпературной фазе. Пленки, выращенные из раствора, состоят из больших кристаллитов с выраженной огранкой, образующих сплошное покрытие подложки (рис. 2, *a*). Такая морфология сохраняется практически до плавления при T_{c1}^h . В расплавленном состоянии ($T > T_{c1}^h$) пленка распадается на капли, смачивающие поверхность подложки. В скрещенных поляризаторах капли не просветляются, т. е. они оптически изотропны.

При охлаждении до температур ниже T_{c1}^c происходит просветление большей части капель, что свидетельствует о переходе $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ в оптически анизотропную промежуточную фазу. Фазовый переход в низкотемпературную фазу происходит индивидуально в каждой капле при различных температурах путем медленного движения фазовой границы, преобразующей текстурированную кристаллическую каплю в поликристаллическое состояние с очень мелкими кристаллитами (рис. 2, *b*) с симметрией кристалла $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ при комнатной тем-

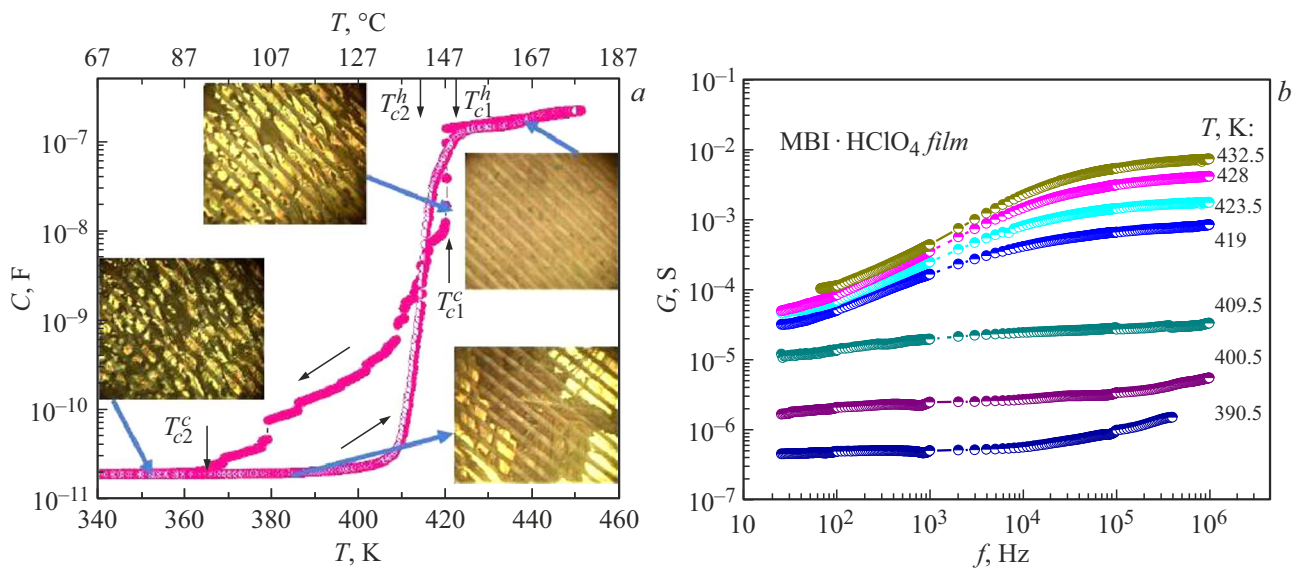


Рис. 3. *a* — температурная зависимость емкости C структуры $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4/\text{VШЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагреве до расплавления и последующем охлаждении. На вставках показаны изменения структуры пленки, полученные в поляризационном микроскопе в скрещенных поляризаторах. *b* — частотные зависимости проводимости пленки при различных температурах при охлаждении из расплава.

Параметры элементарной ячейки пленок $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ до и после плавления и рекристаллизации, полученные при помощи программы Celsiz [8] из анализа рентгеновских дифрактограмм, измеренных при температуре $T_{\text{meas}} = 313 \pm 1 \text{ K}$

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, deg	$V_{\text{cell}}, \text{Å}^3$
Порошок $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ [5], полученный перемалыванием монокристаллов				
7.9123(1)*	9.9617(5)*	12.6787(3)*	95.404(1)*	994.89(6)
Пленка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4/\text{подложка SiO}_2$ (кварцевое стекло), образец № 4 после приготовления				
7.892(5)	9.974(10)	12.677(10)	95.35(6)	993.5(1.2)
Пленка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4/\text{подложка SiO}_2$ (кварцевое стекло), образец № 3 после приготовления				
7.926(13)	9.981(7)	12.736(26)	95.74(19)	1002.5(2.7)
Пленка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4/\text{подложка SiO}_2$ (кварцевое стекло), образец № 3 после рекристаллизации				
7.887(5)	9.918(6)	12.624(1)	95.38(8)	983.1(1.2)
Пленка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4/(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ -подложка, образец после приготовления				
7.910(3)	9.925(11)	12.574(11)	95.34(4)	982.9(1.4)
Пленка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4/(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ -подложка, образец после рекристаллизации				
7.898(2)	9.916(1)	12.637(4)	95.45(3)	985.2(4)

*По результатам уточнения структуры методом Ритвельда.

пературе, как показывают РД-исследования (см. рис. 1, *b* и таблицу).

На рис. 3, *a* представлены температурные зависимости емкости пленок $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$, приготовленных на подложках $\text{VШЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$, на частоте 10 kHz при нагреве до плавления и последующем охлаждении до комнатной температуры и фотографии пленки, полученные в поляризационном микроскопе при комнатной температуре и при нагреве в расплаве, а также при охлаждении после расплавления — в промежуточной фазе — и снова при комнатной температуре. Переход пленки в расплавленное состояние при $T > T_{c1}^h$ сопровождается

увеличением емкости на четыре порядка. При переходе из расплава при охлаждении в промежуточную фазу при $T < T_{c1}^c$ емкость уменьшается скачком, однако остается высокой по сравнению со значением при комнатной температуре. При переходе в низкотемпературную фазу при $T < T_{c2}^c$ емкость и тангенс угла диэлектрических потерь скачком уменьшаются до характерных для этой фазы низких значений.

На рис. 3, *b* представлены частотные зависимости проводимости структуры $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4/\text{VШЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах: в расплаве ($T = 432.5, 428, 423.5 \text{ K}$) и при охлаждении из расплава в проме-

жужочной фазе ($T = 419, 409.5, 400.5, 390.5$ К). При расплавлении проводимость структуры увеличивается примерно на семь порядков по сравнению с величиной при комнатной температуре, как и в кристаллах, и проявляется ее частотная дисперсия (рис. 3, *b*), характерная для ИЖ [9]. В промежуточной фазе при $T = 390.5$ К слабая частотная зависимость проводимости в области до 1000 Hz свидетельствует о превалировании DC-проводимости (на постоянном токе), а при увеличении частоты до 1 MHz проводимость возрастает за счет вклада AC-проводимости (на переменном токе). При более высокой температуре ($T = 400.5$ и 409.5 К) область DC-проводимости увеличивается в сторону более высоких частот, а при низких частотах появляется область падения проводимости, которая связывается с приэлектродной поляризацией, вызванной концентрацией ионов вблизи электродов. При переходе в фазу ИЖ вклад приэлектродной поляризации на частотных зависимостях проводимости значителен в широком интервале частот.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в пленках $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ выше температуры плавления образуется фаза ионной жидкости, а при охлаждении проявляется кристаллическая промежуточная фаза с проводимостью, на один-два порядка превышающей проводимость низкотемпературной фазы. Изучение природы такой фазы представляет интерес для дальнейших исследований и возможных практических приложений.

Благодарности

Рентгенодифракционные исследования выполнены на оборудовании Федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.D. Sødahl, J. Walker, K. Berland, *Cryst. Growth Des.*, **23** (2), 729 (2023). DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00854
- [2] W. Li, G. Tang, G. Zhang, H.M. Jafri, J. Zhou, D. Liu, Y. Liu, J. Wang, K. Jin, Y. Hu, H. Gu, Zh. Wang, J. Hong, H. Huang, L.-Q. Chen, Sh. Jiang, Q. Wang, *Sci. Adv.*, **7** (5), eabe3068 (2021). DOI: 10.1126/sciadv.abe3068
- [3] M.S. Kajamuhideen, K. Sethuraman, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth*, **483**, 16 (2018). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.11.007
- [4] J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Inabe, *Nat. Chem.*, **8**, 946 (2016). DOI: 10.1038/nchem.256728
- [5] E. Balashova, A. Zolotarev, A.A. Levin, V. Davydov, S. Pavlov, A. Smirnov, A. Starukhin, B. Krichevstov, H. Zhang, F. Li, H. Luo, H. Ke, *Materials*, **16** (5), 1994 (2023). DOI: 10.3390/ma16051994
- [6] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Т.С. Кункель, А.В. Анкудинов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 11, 58 (2021). DOI: 10.31857/S1028096021110054 [E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, T.S. Kunkel, A.V. Ankudinov, *J. Surf. Investig.*, **15** (6), 1165 (2021). DOI: 10.1134/S1027451021060057].
- [7] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов, *ФТТ*, **53** (6), 1150 (2011). DOI: 10.1134/S1063783411060047 [E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov, *Phys. Solid State*, **53** (6), 1216 (2011). DOI: 10.1134/S1063783411060047].
- [8] C. Maunders, J. Etheridge, N. Wright, H.J. Whitfield, *Acta Cryst. B*, **61**, 154 (2005). DOI: 10.1107/S0108768105001667
- [9] J. Leys, M. Wübbenhorst, C.P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, S. Longuemart, *J. Chem. Phys.*, **128** (6), 064509 (2008). DOI: 10.1063/1.2827462