

Диэлектрические свойства пленок 2-метилбензимидазолперхлората $C_8H_8N_2-HClO_4$ в кристаллической, жидкокристаллической и фазе ионной жидкости

© Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 мая 2025 г.

В окончательной редакции 8 августа 2025 г.

Принято к публикации 11 августа 2025 г.

Пленки 2-метилбензимидазолперхлората ($MBI-HClO_4$) выращены на подложках сапфира Al_2O_3 (0001). В полученных структурах исследованы частотные зависимости емкости и $\tan \delta$ при приложении постоянного электрического поля. Исследования проводились в кристаллической фазе $MBI-HClO_4$, фазе ионного жидкого кристалла и ионной жидкости. В фазах ионной жидкости и ионного жидкого кристалла обнаружено сильное влияние электрического поля на диэлектрические свойства и проводимость, связанное с изменением параметров двойных электрических слоев, возникающих в области контакта с электродом. Приводятся результаты изучения диэлектрических свойств и проводимости структур методом диэлектрической и импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: ионная жидкость, ионный жидкий кристалл, диэлектрические свойства, двойные электрические слои, импедансная спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.24.61747.7981

Исследование диэлектрических свойств ионных жидкостей (ИЖ) и ионных жидких кристаллов (ИЖК) в настоящее время вызывает большой интерес, связанный с их использованием для создания суперконденсаторов, аккумуляторов, солнечных элементов, ионогелей [1–6]. Возможность получения большой емкости в суперконденсаторах обусловлена, в частности, возникновением двойных электрических слоев (ДЭС) в области контакта электрод–ИЖ или электрод–ИЖК [4–6]. Изучение свойств ИЖ, ИЖК и ДЭС обычно проводится методами диэлектрической или импедансной спектроскопии, которые позволяют определить механизмы проводимости, диэлектрического отклика и получить параметры соответствующих эквивалентных электрических схем [7–9].

Важной характеристикой ДЭС является зависимость его параметров от внешнего электрического поля E_{bias} . Эта зависимость, в частности, используется для создания жидкостей, обладающих электрореологическим эффектом, вязкость которых обратимо меняется под действием электрического поля [1]. Для создания таких жидкостей используются ионогели — наноструктуры, заполненные ИЖ или ИЖК.

До настоящего времени изучению влияния электрического поля на диэлектрические параметры структур, полученных на основе чистых ИЖ или ИЖК, было посвящено относительно небольшое число работ. Целью настоящей работы является исследование влияния электрического поля на диэлектрические параметры пленок 2-метилбензимидазолперхлората $C_8H_8N_2-HClO_4$ ($MBI-HClO_4$), выращенных на подложках Al_2O_3 (0001), в температурных диапазонах, соответствующих фазам ИЖ или ИЖК.

Недавно авторами методом медленного испарения из водных растворов были выращены монокристаллы $MBI-HClO_4$ [10]. Как показали рентгенодифракционные исследования, при комнатной температуре они представляют собой ионные кристаллы (ИК), образованные анионами ClO_4^- и протонированными молекулами MBI ($MBI-H^+$) в качестве катионов. При повышении температуры кристалл переходит сначала в промежуточную фазу, а затем при $T_{melt} \approx 440$ К в жидкую фазу. Низкочастотная проводимость в жидкой фазе на семь порядков больше, чем в фазе ИК, что характерно для ИЖ [1–3]. Как показали поляризационно-оптические исследования пленок $MBI-HClO_4$, в промежуточной фазе наблюдаются свойства, характерные для жидкокристаллического состояния, что дает основания считать, что в этой фазе реализуется состояние ИЖК [11]. Температурные изменения диэлектрических параметров пленок $MBI-HClO_4$, выращенных на различных подложках, аналогичны наблюдаемым в монокристаллах, однако температуры переходов $ИК \leftrightarrow ИЖК$ и $ИЖК \leftrightarrow ИЖ$ в них несколько ниже [11]. Таким образом, как показали предыдущие исследования, изучение температурного поведения кристаллов и пленок $MBI-HClO_4$ дает возможность сравнить диэлектрические свойства материала, образованного ионами ClO_4^- и $MBI-H^+$, в различных фазах: фазе диэлектрического ионного кристалла, ионного жидкого кристалла и ионной жидкости.

Пленки $MBI-HClO_4$ выращивались методом испарения на подложках Al_2O_3 , на которые предварительно напылялись золотые встречно-штыревые электроды (ВШЭ). Толщина электродов и дистанция между ними составляли $50 \mu m$, число пар $N = 30$. После кри-

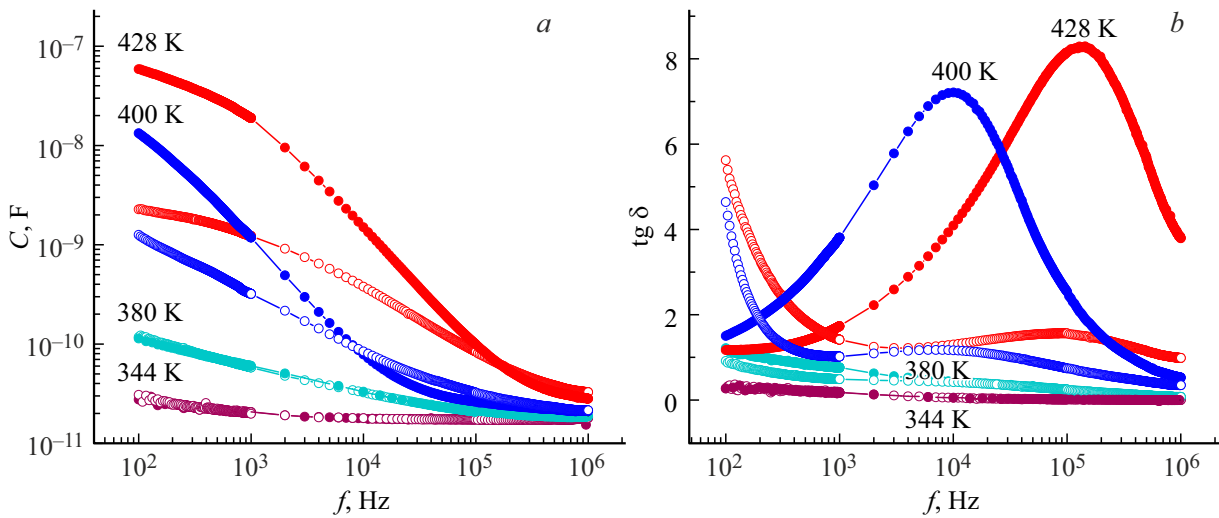


Рис. 1. Частотные зависимости емкости C (a) и $\operatorname{tg} \delta$ (b), измеренные при повышении температуры для $T = 344$ и 380 К (фаза ИК), при понижении температуры из расплава от $T = 428$ К (фаза ИЖ) до $T = 400$ К (ИЖК). Закрашенные кружки соответствуют $U_{\text{bias}} = 0$, светлые — $U_{\text{bias}} = 3$ В. Линии проведены для удобства восприятия.

сталлизации на подложке образуются крупные плоские кристаллиты $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ с кристаллографическими плоскостями ($h0h$), параллельными поверхности пленки [11]. Кристаллиты покрывают подложку сплошным слоем толщиной $h \sim 10 \mu\text{m}$. При повышении температуры более $T \approx 400$ К пленка разбивается на отдельные капли, а в области $T \approx 420$ К капли становятся оптически изотропными и реализуется фаза ИЖ. При понижении температуры при $T \approx 410$ К пленка переходит в состояние ИЖК, а при $T \approx 370$ К кристаллизуется и переходит в фазу ИК.

В полученных структурах проводились измерения емкости C и диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ с помощью LCR-метров МПТ 9216А и Е7-20. В качестве электродов использовалась система ВШЭ. К ним же подавалось и электрическое постоянное напряжение величиной до $U_{\text{bias}}^{\text{max}} = 4$ В ($E_{\text{bias}}^{\text{max}} = 0.08$ В/μм). Амплитуда измерительного переменного напряжения составляла $U_{\text{dr}} = 0.1$ В. Измерения проводились в диапазоне частот $f = 25\text{--}10^6$ Гц в температурном интервале $T = 295\text{--}460$ К. Значения проводимости G , а также мнимой и действительной частей импеданса Z' и Z'' и диэлектрические параметры вычислялись из частотных зависимостей C и $\operatorname{tg} \delta$ и анализировались методами импедансной и диэлектрической спектроскопии [7–9]. Следует отметить, что размеры капель, образующихся при повышении температуры, больше расстояния между электродами ($50 \mu\text{m}$) и связь между ВШЭ и пленкой при их появлении не исчезает. Об этом свидетельствует, в частности, сильное увеличение емкости, сопровождающее образование капель, вызванное изменением фазового состояния материала. Тем не менее при появлении капель меняется геометрия структуры, что может приводить к некоторому уменьшению емкости. Как показали наблюдения пленок в поляризационном

микроскопе, форма капель при постоянной температуре не меняется и поэтому не сказывается на частотных зависимостях емкости C , $\operatorname{tg} \delta$ и проводимости G .

На рис. 1 представлены частотные зависимости емкости C и $\operatorname{tg} \delta$ при $U_{\text{bias}} = 0$ и 3 В для фаз ИК ($T = 344$ и 380 К), ИЖК ($T = 400$ К при охлаждении) и ИЖ ($T = 428$ К). В фазе ИК емкость структуры мала ($C \sim 20\text{--}50$ пФ) и не зависит от смещающего поля. Ее величина определяется в основном емкостью ВШЭ. Выше температуры $T \approx 400$ К происходит сильный рост низкочастотной емкости, связанный с появлением фазы ИЖК, а при $T > 420$ К — фазы ИЖ. При $T = 428$ К на частоте $f = 100$ Гц при $U_{\text{bias}} = 0$ емкость достигает величины $C \approx 10$ нФ, которая уменьшается почти на порядок до $C \approx 2$ нФ при $U_{\text{bias}} = 3$ В. При понижении температуры аналогичное поведение наблюдается и в фазе ИЖК. На высоких частотах $f \approx 1$ МГц величина емкости структуры не превосходит ~ 50 пФ во всем исследованном температурном интервале.

В фазе ИЖ в отсутствие постоянного поля наблюдается сильный пик $\operatorname{tg} \delta$ на частоте примерно 100 кГц, который при понижении температуры в фазе ИЖК сдвигается в сторону меньших частот. Приложение смещающего напряжения $U = 3$ В приводит к частичному подавлению этого пика (рис. 1, b). При охлаждении в нулевом поле пик на частотных зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается вплоть до температуры $T \approx 370$ К, ниже которой частотное поведение $\operatorname{tg} \delta$ соответствует исходному состоянию ИК ($\operatorname{tg} \delta < 0.1$).

В фазах ИЖ и ИЖК наблюдаются частотная дисперсия проводимости $G = \omega C \operatorname{tg} \delta$ и ее зависимость от смещающего поля U_{bias} (рис. 2, a). На частоте $f = 100$ Гц при $T = 428$ К в фазе ИЖ проводимость примерно на четыре порядка больше, чем в ИК-фазе при $T = 344$ К. Как в ИЖ-, так и в ИЖК-фазе в отсутствие

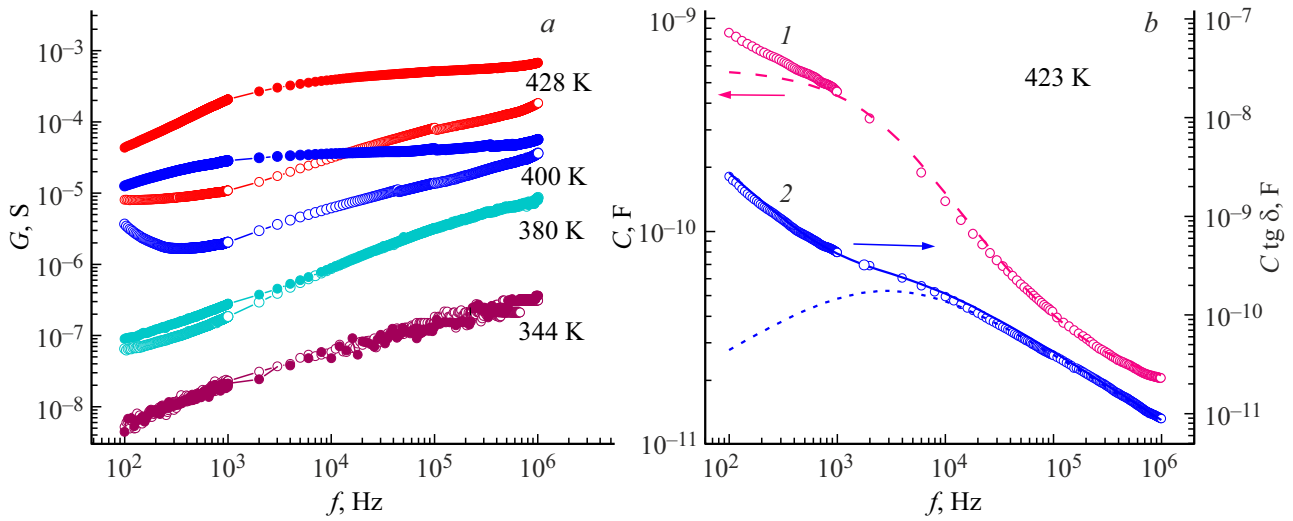


Рис. 2. *a* — частотные зависимости проводимости G в фазе ИК ($T = 344, 380$ K при нагреве), в фазе ИЖ ($T = 428$ K) и ИЖК ($T = 400$ K при охлаждении из расплава) при $U_{bias} = 0$ (закрашенные кружки) и $U_{bias} = 3$ V (светлые кружки). Линии проведены для удобства восприятия. *b* — частотные зависимости емкости C (1) и произведения $C \tan \delta$ (2) в фазе ИЖ при $U_{bias} = 4$ V и $T = 423$ K. Линии показывают результаты расчета: сплошная линия рассчитана по формуле (1), штриховые — по формуле (1) без учета вклада проводимости.

постоянного поля ($U_{bias} = 0$) проводимость в интервале частот $f = 10^3 - 10^6$ Hz практически не зависит от частоты, что свидетельствует об определяющем вкладе проводимости по постоянному току G_{DC} . На низких частотах $f < 10^3$ Hz наблюдается уменьшение проводимости, обусловленное образованием ДЭС. Приложение смещающего напряжения $U_{bias} = 3$ V приводит к уменьшению проводимости на низких частотах примерно на порядок и появлению частотной зависимости проводимости, что указывает на значительное уменьшение G_{DC} практически во всем частотном диапазоне.

Большая величина и сильная частотная зависимость емкости при температурах, соответствующих фазе ИЖ ($T > 420$ K при нагреве), свидетельствуют об образовании в системе ДЭС [12], связанных с увеличением концентрации анионов на интерфейсе у положительного электрода и катионов у отрицательного. Поскольку для образования таких слоев должно происходить перемещение ионов, которое зависит от их подвижности, величины приложенного к системе переменного поля, и требует определенного времени, величина емкости структуры характеризуется сильной частотной дисперсией. Отметим, что такая частотная дисперсия наблюдается и при температурах, соответствующих фазе ИЖК (интервал 410–370 K после охлаждения из расплава), с той разницей, что величина емкости в этой фазе примерно на порядок меньше ($C \sim 1$ nF), чем в фазе ИЖ ($C \approx 10$ nF).

Анализ диэлектрических свойств систем, содержащих двойные электрические слои, проводился методами диэлектрической и импедансной спектроскопии [7–9]. Приложение постоянного поля существенно уменьшает проводимость (рис. 2, *a*), что приводит к увеличению

относительного вклада в диэлектрические параметры релаксационных процессов и дает возможность описать частотные зависимости C и $C^* \tan \delta$ в фазе ИЖ известным выражением для диэлектрической релаксации типа Cole–Cole [9] с учетом проводимости для комплексной емкости $C^* = S(\epsilon' + i\epsilon'')$ (S — геометрический фактор, ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости):

$$C^* = C_\infty + \Delta C / (1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}) + G_{DC}/i\omega,$$

$$\text{Re}C^* = C, \quad \tan \delta = \text{Im}C^* / \text{Re}C^*, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, C_∞ — высокочастотная фоновая емкость, ΔC — разница между значениями емкости на частотах выше и ниже частоты релаксации, τ — среднее время релаксации, G_{DC} — проводимость по постоянному току, α — параметр, приводящий к симметричному уширению пиков $C \tan \delta$ по сравнению с моделью Дебая, где $\alpha = 0$. Второй член в правой части первого выражения (1) описывает диэлектрическую релаксацию типа Cole–Cole, третий член — вклад проводимости по постоянному току [9]. На рис. 2, *b* представлены экспериментальные и рассчитанные с помощью выражения (1) частотные зависимости C и $C \tan \delta$ при $T = 423$ K. Хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными зависимостями получено при следующих значениях параметров: $C_\infty = 1.65 \cdot 10^{-11}$ F, $\Delta C = 5.7 \cdot 10^{-10}$ F, $\tau = 5.5 \cdot 10^{-5}$ s, $\alpha = 0.3$, $G_{DC} = 1.65 \cdot 10^{-6}$ S. Высокое значение параметра α свидетельствует о широком распределении времен релаксаций и соответственно энергетических барьеров в фазе ИЖ. Величина $\tau = 5.5 \cdot 10^{-5}$ s ($f \sim 3$ kHz) описывает диэлектрическую релаксацию в ИЖ.

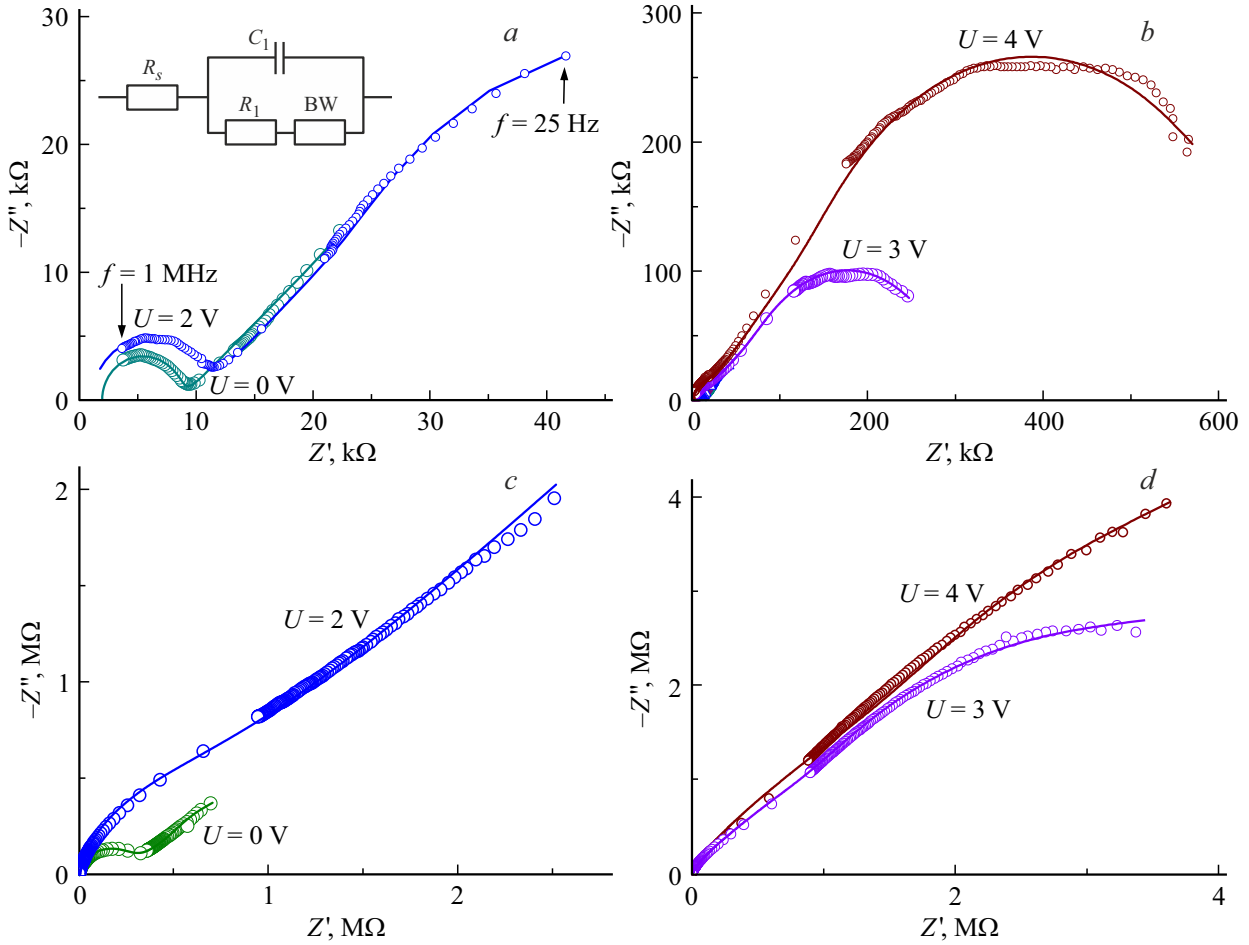


Рис. 3. Зависимости мнимой части импеданса Z'' от его действительной части Z' при $T = 423$ К (ИЖ) для $U_{bias} = 0$ и 2 В (a, c) и $T = 380$ К (ИЖК) для $U_{bias} = 3$ и 4 В (b, d). Линии представляют результаты расчетов, проведенных с использованием эквивалентной схемы, показанной на вставке.

Для анализа динамики зарядов в фазах ИЖ и ИЖК была использована импедансная спектроскопия [7,8]. На рис. 3 представлены диаграммы Найквиста (зависимости $Z''(Z')$) в фазе ИЖ при $T = 423$ К и после охлаждения при $T = 380$ К (фаза ИЖК) для различных величин смещающего напряжения. Расчеты проводились для эквивалентной схемы, представленной на вставке к рис. 3, а, которая включает сопротивление контакта ВШЭ–пленка (R_s), сопротивление ИЖ в объеме (R_1), емкость ячейки на высокой частоте (C_1) и элемента конечной постоянной фазы (ВСП), который моделирует на низких частотах импеданс линейного диффузионного процесса в однородном слое конечной толщины [7]. Импеданс элемента ВСП имеет вид $Z_{ВСП}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n} \text{th}[R_0 A(j\omega)^n]$ и при $n = 0.5$ совпадает с конечным элементом Варбурга (BW) [7]. На высоких частотах и слабых полях наблюдается полукруг, характеризующий релаксацию свободных носителей заряда. Максимумы из условия $\omega\tau = 1$ позволяют определить частоты релаксации заряда, которые составляют $f = 664$ kHz ($U_{bias} = 0$) и $f = 508$ kHz ($U_{bias} = 2$ В) в

фазе ИЖ. Эти частоты обусловлены максвелловской релаксацией свободных носителей.

Как видно из рис. 1 и 2, в фазах ИЖ и ИЖК величины C , $\text{tg } \delta$ и проводимости G существенно зависят как от температуры, так и от приложенного поля, что отражается и в диаграммах Найквиста, представленных на рис. 3 для различных величин смещающего напряжения. Расчеты показали, что различия между фазами ИЖК и ИЖ проявляются в основном в параметрах A , R_0 , входящих в элемент ВСП, и сопротивлении R_1 (см. таблицу), а величины C_1 , n и R_s изменяются слабо. В фазе ИЖ величина $C_1 \sim 45$ pF, а в ИЖК ~ 50 pF. При $U_{bias} = 0$ величина R_1 в фазе ИЖ значительно меньше, чем в ИЖК. Наоборот, величина параметра A в фазе ИЖ больше, чем в ИЖК. В этих фазах наблюдается различное поведение параметра R_1 в зависимости от смещающего поля. В фазе ИЖ сопротивление R_1 увеличивается с полем, в то время как в ИЖК оно сильно уменьшается.

Поскольку как в ИЖ, так и в ИЖК величина $n \approx 0.5$, произведение $R_0 A = \delta/D^{0.5}$, где δ — толщина слоя, в котором происходит диффузия, а D — коэффициент диф-

Параметры A , R_0 , описывающие элемент ВСР, и объемное сопротивление структуры в фазах ИЖК и ИЖ R_1

U_{bias}, V	ИЖК ($T = 380 K$)			ИЖ ($T = 423 K$)		
	$A, 10^{-8} s^{0.5} \cdot \Omega^{-1}$	$R_0, M\Omega$	$R_1, k\Omega$	$A, 10^{-8} s^{0.5} \cdot \Omega^{-1}$	$R_0, M\Omega$	$R_1, k\Omega$
0	9.7	1.12	270	16.8	0.07	6.7
1	2.5	3.2	275	19.6	0.07	5.6
2	1.7	20	700	7.4	0.067	9.3
3	1.0	62.5	5.3	5.8	0.28	15
4	0.8	10.5	5.7	4.1	0.64	16

фузии. Если предположить, что толщина δ определяется расстоянием между электродами ВШЭ, можно оценить соотношения между коэффициентами диффузии в ИЖ и ИЖК. Несмотря на большие различия параметров R_0 и A , коэффициенты диффузии в ИЖ (D_{IL}) и ИЖК (D_{ILC}) при $U_{bias} = 0$ — величины одного порядка. Однако при приложении поля $U_{bias} = 4 V$ величина D_{ILC} меняется слабо, а D_{IL} увеличивается на порядок.

Таким образом, исследования структур МВИ- $HSiO_4$ /ВШЭ/ Al_2O_3 показали, что в фазах ИЖ и ИЖК частотные зависимости емкости C и $\tan \delta$ существенным образом зависят от приложенного к ВШЭ постоянного напряжения. Частотное поведение мнимой и действительных частей диэлектрической проницаемости описывается в рамках релаксационной модели Cole—Cole с учетом вклада проводимости. Высокое значение параметра α свидетельствует о том, что движение связанных зарядов в ИЖ происходит в сложном энергетическом рельефе, характеризующемся широким распределением энергетических барьеров. Характерная частота релаксации составляет $f \approx 3 kHz$.

Динамика свободных носителей в фазах ИЖ и ИЖК описывается в рамках эквивалентной схемы, учитывающей конечный элемент Варбурга. Эти фазы характеризуются существенными различиями в параметрах A и R_0 элемента ВСР, описывающего линейные диффузионные процессы в однородном слое конечной толщины. Приложение электрического поля в фазах ИЖК и ИЖ по-разному влияет на эти параметры и на коэффициент диффузии D . Частота максвелловской релаксации в фазе ИЖ уменьшается от $f = 664$ до $508 kHz$ при приложении напряжения $U = 2 V$.

В дальнейших исследованиях предполагается получить и исследовать структуры, представляющие собой плоские конденсаторы с внедренными в межэлектродное пространство слоями МВИ- $HSiO_4$ в области фаз ИЖК и ИЖ.

Список литературы

- [1] D. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. Pringle, P. Howlett, G. Elliott, J. Davis, Jr., M. Watanabe, P. Simon, C. Austen Angell, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 232 (2014). DOI: 10.1039/C3EE42099J
- [2] T. Zhou, Ch. Guid, L. Sun, Y. Hua, H. Lyu, Z. Wange, Zh. Song, G. Yu., *Energy. Chem. Rev.*, **123** (21), 12170 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00391
- [3] *Dielectric properties of ionic liquids*, ed. by M. Paluch (Springer International Publ., Switzerland, 2016). DOI: 10.1007/978-3-319-32489-0
- [4] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **105**, 4148 (2005). DOI: 10.1021/cr0400919
- [5] A.F.M. Santos, J.L. Figueirinhas, M. Dionísio, M.H. Godinho, L.C. Branco, *Materials*, **17**, 4563 (2024). DOI: 10.3390/ma17184563
- [6] Q. Ruan, M. Yao, D. Yuan, H. Dong, J. Liu, X. Yuan, W. Fang, G. Zhao, H. Zhang, *Nano Energy*, **16** (2), 108087 (2023). DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.108087
- [7] *Импедансная спектроскопия: теория и применение*, под общ. ред. Е.С. Буяновой (Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург, 2017). <http://elar.urfu.ru/handle/10995/52395>
- [8] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivitr, M. Gao, M.E. Orazem, *Nat. Rev. Meth. Primers*, **1**, 41 (2021). DOI: 10.1038/s43586-021-00039-w
- [9] *Broadband dielectric spectroscopy*, ed. by F. Kremer, A. Schönhalz (Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg, 2003). DOI: 10.1007/978-3-642-56120-7
- [10] 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**, 1994 (2023). DOI: 10.3390/ma16051994
- [11] Е.В. Балашова, А.А. Левин, Б.Б. Кричевцов, *Письма в ЖТФ*, **50** (24), 84 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59447.6466k [E.V. Balashova, A.A. Levin, B.B. Krichevstov, *Tech. Phys. Lett.*, **50** (12), 157 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59447.6466k]
- [12] S. Shiraishi, in *Carbon alloys*, ed. by E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneco, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe (Elsevier Science, 2003), ch. 27, p. 447–457. DOI: 10.1016/B978-008044163-4/50027-9

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.