

04

## Молекулы 2-метилбензимидазолперхлората $C_8H_8N_2-ClO_4$ в нанопорах боратных стекол: рентгеновские и диэлектрические исследования

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

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

E-mail: aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 11 сентября 2025 г.

Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Новые полуорганические наноструктуры синтезированы путем введения молекул 2-метилбензимидазолперхлората ( $MBI-ClO_4$ ) в пористые боратные стекла с размерами пор  $\sim 3$  и  $\sim 7$  nm. Рентгенодифракционные исследования показали, что в наноструктурах присутствуют несколько фаз, имеющих кристаллическую структуру  $MBI-ClO_4$ , но несколько отличные параметры решетки. В некоторых фазах в результате случайной ориентации пор стекла формируются кристаллиты размерами больше размеров пор. Для полученных наноструктур измерены температурные и частотные зависимости емкости,  $\tan \delta$  и проводимости. Приводятся результаты анализа диэлектрических свойств методами диэлектрической спектроскопии.

**Ключевые слова:** наноструктуры, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, диэлектрические свойства, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62426.7954k-25

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и изучению новых наноструктур (НС), которые могут быть использованы в качестве функциональных материалов в микроэлектронике, энергетике, биомедицине и других областях [1,2]. Одним из перспективных направлений для создания таких НС является использование пористых наноматриц, наноразмерные поры которых могут быть заполнены веществами, обладающими различными свойствами — магнитными, сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, сверхпроводящими, биоактивными и т.п. В качестве наноматриц могут выступать боратные стекла, хризотил-асбест, мезопористый кремний [3].

Ранее [4] нами были синтезированы НС, в которых в качестве наполнителя пор боратных стекол, хризотил-асбеста и мезопористого кремния использовался 2-метилбензимидазол ( $C_8H_8N_2$ , MBI), кристаллы которого обладают сегнетоэлектрическими свойствами выше комнатной температуры (КТ) [5]. Молекулы MBI легко проникают в поры стекол, нити хризотил-асбеста и, как показали рентгенодифракционные (РД) исследования, их вхождение сопровождается появлением фаз MBI с близкими параметрами элементарной ячейки, но сильно различающимися размерами кристаллитов. Кроме того, введение MBI сопровождается сильными изменениями оптических и диэлектрических свойств НС по сравнению с незаполненными матрицами [4].

Недавно на основе комбинации MBI и перхлорной кислоты ( $ClO_4$ ) нами был синтезирован новый кристалл 2-метилбензимидазолперхлорат ( $MBI-ClO_4$ ) [6]. При КТ  $MBI-ClO_4$  кристаллизуется в пространственной группе (пр. гр.)  $P2_1/n$  (14), а при повышении

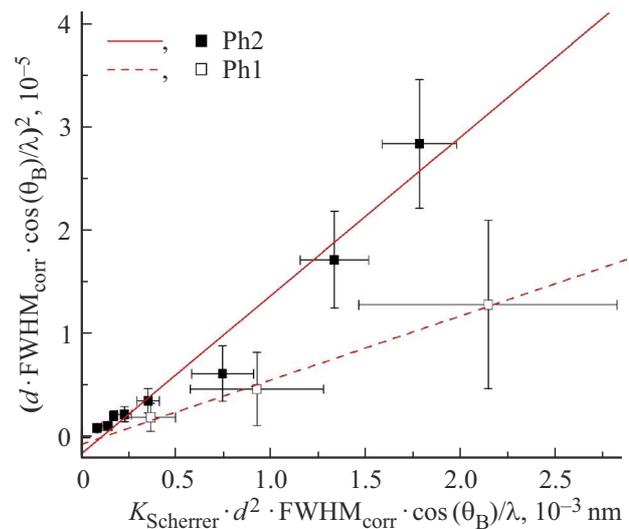
температуры  $T$  испытывает два фазовых перехода первого рода [6]: сначала в промежуточное состояние, демонстрирующее свойства жидкого кристалла (ЖК), при  $T_c = 161.3^\circ C$ , а затем в жидкое состояние (ЖС) при  $T_{melt} = 168.4^\circ C$ . При охлаждении фазовые переходы происходят при более низких температурах. Как показали диэлектрические и оптические исследования кристаллов и пленок  $MBI-ClO_4$  [6,7], при переходе в оптически изотропное ЖС проводимость увеличивается по сравнению с КТ на 5–7 порядков, что свидетельствует [8,9] о том, что в этой фазе образуется ионная жидкость (ИЖ). Проводимость  $MBI-ClO_4$  в состоянии ЖК примерно на два порядка больше, чем в низкотемпературном кристаллическом состоянии, что говорит [10] о возможности образования в этой фазе ионного жидкого кристалла (ИЖК). Представлялось интересным синтезировать НС на основе  $MBI-ClO_4$  и посмотреть, каким образом гигантские изменения проводимости  $MBI-ClO_4$  при фазовых переходах повлияют на диэлектрические свойства НС. Необходимым условием для проведения таких работ было получение доказательств присутствия в матрице нанокристаллов (НК) фазы  $MBI-ClO_4$  и оценка размеров ее кристаллитов. Как показали исследования НС на основе MBI, это возможно при использовании РД-методов [6]. Целью работы явилось приготовление НС в виде боратных стекол, заполненных молекулами  $MBI-ClO_4$ , изучение их кристаллической структуры и проведение диэлектрических исследований в температурном диапазоне, включающем состояние ИЖ.

НС изготавливались помещением образцов боратных стекол с диаметрами пор  $\sim 3$  и  $\sim 7$  nm в расплав кри-

сталлов MBI–HClO<sub>4</sub>. Стекла с такими размерами пор использовались нами ранее при создании НС на основе MBI [4]. Представляло интерес получить такие НС на основе MBI–HClO<sub>4</sub>. Сами кристаллы MBI–HClO<sub>4</sub> выращивались методом медленного охлаждения водного раствора предварительно очищенных кристаллов MBI и перхлорной кислоты. Для заполнения пор молекулами MBI–HClO<sub>4</sub> не требуется применять внешнее давление, поскольку они заходят из жидкости в поры боратных стекол из-за осмотического давления. После извлечения образцов из расплава плоскопараллельные грани заполненных боратных стекол тщательно очищались механически. Как показали эксперименты со взвешиванием образцов до и после синтеза, степень заполнения составляла ~ 70, 80 и 90% для образцов с диаметрами пор ~ 3 и ~ 7 nm, обозначенных далее как S3nm-70, S3nm-80 и S7nm-90.

РД-измерения образцов проведены методом сканирования  $\theta$ – $2\theta$  на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия), сконструированном в вертикальной схеме Брэгга–Брентано  $\theta/\theta$  и оснащенный линейным полупроводниковым детектором LYNXEYE (Bruker AXS) для регистрации РД-сигнала. Использовалось Cu- $K_{\alpha}$ -излучение рентгеновской трубки с медным анодом, отфильтрованное Ni-фильтром, поглощающим Cu- $K_{\beta}$ -излучение. Температура в камере образца во время измерений составляла  $314 \pm 2$  К. Для определения угловых поправок к полученным РД-картинам дополнительно проводились измерения образцов, утопленных вровень с поверхностью порошка NaCl, углы Брэгга рефлексов которого откалиброваны с помощью порошкового РД-стандарта Si640f (NIST, Гейтерсберг, Мэриленд, США). Для предварительного анализа с целью получения оптимальных стартовых значений параметров в методе Ритвельда использовались программы Celsiz (для вычисления параметров элементарной ячейки по углам Брэгга, скорректированным на угловые поправки, и индексам Миллера рефлексов) и SizeCr (для оценки среднего размера кристаллитов  $D$  и абсолютной величины средней микродеформации  $\epsilon_s$  методами Вильямсона–Холла (WHP, Williamson-Hall plot) и „Размер кристаллита–микродеформация“ (SSP, size-strain plot) с учетом типа рефлексов). Полученные в результате предварительного анализа данные использовались в качестве стартовых для анализа РД-картин методом Ритвельда программой TOPAS (версия 5, Bruker AXS) с целью получения точных значений этих величин. Все необходимые описания программ и методов можно найти в [4].

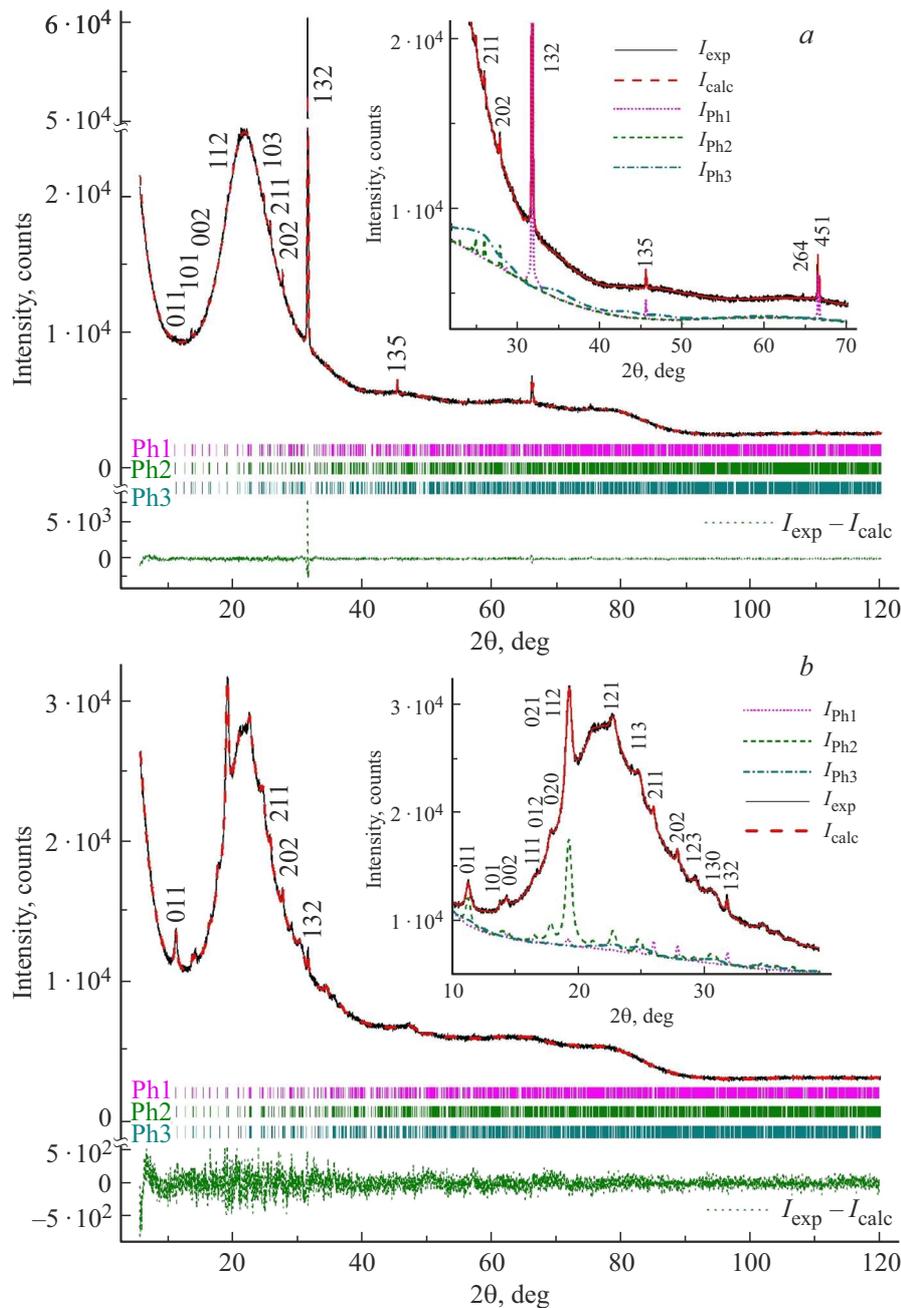
Для проведения диэлектрических исследований на очищенные плоскопараллельные грани заполненных боратных стекол наносились электроды из тонкой алюминиевой фольги. На образцах проводились измерения емкости  $C$  и  $\tan \delta$  в диапазоне частот  $f = 25$ – $10^6$  Hz и температурном интервале 295–460 К с помощью LCR-метров MIT 9216A (Protek Instrument Co., Ltd., Кенгидо, Республика Корея) и E7-20 (МНИПИ, Минск, Беларусь).



**Рис. 1.** SSP для фаз Ph1 и Ph2 образца S3nm-70.  $\theta_B$  — половина угла Брэгга рефлекса  $2\theta_B$  после применения угловых поправок и  $d$  — межплоскостное расстояние в nm, отвечающее углу Брэгга  $2\theta_B$ ;  $FWHM_{corr}$  — FWHM рефлекса с учетом инструментального уширения согласно процедуре для наблюдаемого pV-типа рефлексов;  $\lambda = 0.1590598$  nm — длина волны излучения Cu- $K_{\alpha 1}$  после корректировки вклада Cu- $K_{\alpha 2}$ ; остальные обозначения объяснены в табл. 1. Проведены аппроксимирующие прямые  $Y = A + B \cdot X$ , где выражения для  $X$  и  $Y$  приведены на осях абсцисс и ординат соответственно. Для обеих фаз  $A < 0$ , что означает отсутствие микродеформации ( $\epsilon_s = 0$ ).

Рентгенофазовый анализ РД-картин образцов показал, что все наблюдаемые рефлексы с хорошо разрешаемыми профилями можно отнести к фазам Ph1 и Ph2, имеющим структуру MBI–HClO<sub>4</sub>, но несколько различные параметры элементарной ячейки. Судя по величине полной ширины на половине максимума FWHM наблюдаемых рефлексов, кристаллиты этих фаз заметно различаются (фаза Ph1 имеет большие размеры кристаллитов, чем фаза Ph2). Исходя из критерия  $FWHM/B_{int} = 0.70(7)–0.81(11)$ , где  $B_{int}$  — это интегральная ширина рефлекса, рефлексы обеих фаз отнесены к псевдофойгтовскому (pV) типу. В качестве примера на рис. 1 приведен график, построенный методом SSP для образца S3nm-70. В табл. 1 и 2 приведены данные, полученные программой Celsiz и методами WHP и SSP для всех образцов; здесь и далее в круглых скобках после приводимых величин даются их оценочные стандартные отклонения (о.с.о.). При расчете WHP и SSP использовались значения коэффициентов уравнений Шеррера и Вильямсона–Стокса  $K_{Scherrer} = 0.94$  и  $K_{strain} = 4$  соответственно. Поскольку коэффициент детерминации  $R_{cod}$  в SSP, в отличие от WHP, больше 90%, метод SSP дает надежные результаты, подтверждая результаты WHP.

Для уточнения параметров фаз Ph1 и Ph2 методом Ритвельда использовалась структурная модель MBI–HClO<sub>4</sub> из [6]. Уточнялись параметры элементарной ячейки и изотропные температурные факторы  $B_{iso}$



**Рис. 2.** Результаты анализа РД-картин образцов (а) S3nm-70 и (b) S7nm-90 методом Ритвельда. Угловые позиции (углы Брегга), отвечающие уточненным параметрам элементарной ячейки (табл. 3), показаны вертикальными черточками под РД-картинами. Вставки в увеличенном масштабе показывают угловые диапазоны РД-картин, в которых наблюдается большинство рефлексов с хорошо различимым профилем. Указаны индексы Миллера  $hkl$  избранных рефлексов.

атомов, общие для атомов одного сорта, координаты атомов не уточнялись. Полагалось, что  $B_{iso}$  атомов фазы Ph1 (и Ph3 которая обсуждается далее) такие же, как и у фазы Ph2, к которой относится большинство наблюдаемых рефлексов. В качестве добавки к фону в виде полинома Чебышева седьмого порядка с дополнительной гиперболической функцией для  $2\theta < 11^\circ$  уточнялись параметры двух аморфных гало от пористого стекла, задаваемых асимметричными функциями Пирсо-

на VII (SPVII) с центрами при углах  $2\theta$ , составляющих приблизительно  $22.35^\circ$  и  $78.56^\circ$ . Как и в [4] для МВІ в боратных стеклах, в ходе финальных циклов уточнения в модели двух фаз было предположено наличие третьей фазы (фазы Ph3) с малыми размерами кристаллитов, примерно равными диаметру пор, рефлексы которой явно не разрешаются на РД-картинах образцов на фоне большого аморфного гало от стекла. Поскольку из-за малой интенсивности рефлексов и большого фона

**Таблица 1.** Параметры моноклинной элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  и ее объем  $V_{\text{cell}}$  для кристаллических фаз МБИ–HClO<sub>4</sub> по результатам определения программой Celsiz

Фаза	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$V_{\text{cell}}$ , Å <sup>3</sup>
образец S3nm-70					
Ph1	— <sup>a</sup>				
Ph2	7.866(19)	9.966(15)	12.703(32)	95.42(6)	991.8(3.8)
образец S3nm-80					
Ph1	7.903(50)	10.053(40)	12.710(48)	95.95(24)	1004.4(8.4)
Ph2	7.908(9)	9.956(8)	12.646(8)	95.57(9)	990.9(1.5)
образец S3nm-90					
Ph1	— <sup>a</sup>				
Ph2	7.859(23)	9.926(35)	12.741(39)	95.44(18)	989.4(5.5)

Примечание. <sup>a</sup> значение не может быть найдено, т.к. наблюдается только три рефлекса.

**Таблица 2.** Результаты предварительного РД-исследования образцов методами профильного анализа: усредненная величина критерия типа рефлексов  $\text{FWHM}/B_{\text{int}}$ , средний размер кристаллитов  $D$  и абсолютное среднее значение микродеформации  $\varepsilon_s$  по результатам WHP и SSP, а также коэффициент детерминации  $R_{\text{cod}}$  графиков WHP и SSP

Фаза	$\text{FWHM}/B_{\text{int}}$	WHP		SSP	
		$D$ , nm	$R_{\text{cod}}$ , %	$D$ , nm	$R_{\text{cod}}$ , %
образец S3nm-70					
Ph1	0.76(8)	186(16) <sup>a</sup>	31.51	186(16) <sup>a</sup>	99.54
Ph2	0.74(3)	96(22) <sup>a</sup>	13.46	96(22) <sup>a</sup>	96.19
образец S3nm-80					
Ph1	0.80(10)	59(6) <sup>a</sup>	16.05	59(6) <sup>a</sup>	96.22
Ph2	0.70(7)	31(8) <sup>a</sup>	67.53	31(8) <sup>a</sup>	96.64
образец S3nm-90					
Ph1	0.76(14)	55(11) <sup>a</sup>	81.97	55(11) <sup>a</sup>	95.89
Ph2	0.81(11)	24(4) <sup>b</sup>	3.44	24(2) <sup>b</sup>	91.58

Примечание 1. <sup>a</sup> оба метода, WHP и SSP, дали  $\varepsilon_s = 0$ .

Примечание 2. <sup>b</sup> оба метода, WHP и SSP, дали  $\varepsilon_s = 0.24(17)\%$ .

изменения весового профильного фактора согласия  $R_{wp}$  при введении фазы Ph3 были малы (уменьшение лишь на  $\sim 0.2$ – $0.4\%$ ), отслеживание велось по весовому профильному фактору согласия  $cR_{wp}$  (с вычитанием фона), который гораздо более чувствителен. Учет преимущественной ориентации в модели Марч–Долласа вдоль двух направлений, различных для разных фаз и образцов, приводил к падению  $cR_{wp}$  на  $\sim 70\%$  для образца S3nm-70 с достаточно сильными рефлексами и

на  $\sim 5$  и  $\sim 13.3\%$  соответственно для образцов S3nm-80 и S7nm-90 со слабыми рефлексами. Дополнительное применение модели сферических гармоник восьмого порядка для остальных направлений дало падение  $cR_{wp}$  на  $\sim 0.5$ ,  $\sim 1.5$  и  $\sim 8\%$  для образцов S3nm-70, S3nm-80 и S7nm-90 соответственно. Введение фазы Ph3 для этих образцов привело к уменьшению  $cR_{wp}$  соответственно на  $\sim 4.6$ ,  $\sim 14.3$  и  $\sim 2.8\%$ , что достаточно велико, чтобы подтвердить предположение о наличии этой фазы. Финальные результаты уточнения представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 2 (для образцов S3nm-70 и S7nm-90 в качестве примера). Использовались те же значения коэффициентов  $K_{\text{Scherrer}}$  и  $K_{\text{strain}}$ , что и при расчете WHP и SSP. Все о.с.о. параметров, полученные при уточнении, скорректированы на занижение из-за сериальных корреляций путем умножения на коэффициент  $m_{e.s.d.}$ , посчитанный программой RietEsd (см. ссылки в [4]). Как видно из табл. 4, наибольшее количество кристаллитов МБИ–HClO<sub>4</sub> имеет размер  $D$ , близкий к диаметру пор (93.1, 85.3 и 62.4 wt.% фазы Ph3 для образцов S3nm-70, S3nm-80 и S7nm-90 соответственно). В образцах S3nm-70, S3nm-80 и S7nm-90 кристаллиты фазы Ph1 с наибольшими размерами  $D$ , равными соответственно  $\sim 235$ , 68 и 53 nm показывают наименьшее содержание 2.1–3.2 wt.%. Содержание фазы Ph2 с промежуточными значениями  $D$ , равными  $\sim 94$ , 40 и 24 nm в этих образцах составляет 4.8, 12.1 и 34.4 wt.% соответственно. В фазе Ph2 образца S7nm-90 подтверждено наличие микродеформаций ( $\varepsilon_s \approx 0.33\%$ ), предположенное по результатам профильного анализа. Величины размера кристаллитов фаз Ph1 и Ph2, полученные при уточнении методом Ритвельда, удовлетворительно со-

**Таблица 3.** Параметры моноклинной элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  и ее объем  $V_{\text{cell}}$  для кристаллических фаз МБИ–HClO<sub>4</sub> по результатам уточнения методом Ритвельда

Фаза	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$V_{\text{cell}}$ , Å <sup>3</sup>
образец S3nm-70					
Ph1	7.8894(7)	10.0831(2)	12.6926(7)	95.50(1)	1005.0(1)
Ph2	7.891(3)	9.965(18)	12.683(9)	95.46(3)	992.8(2.0)
Ph3	7.964(13)	9.856(16)	12.665(19)	95.72(11)	989.2(2.7)
образец S3nm-80					
Ph1	7.900(5)	10.061(5)	12.707(20)	95.89(8)	1004.6(1.8)
Ph2	7.907(3)	9.962(10)	12.658(8)	95.55(3)	992.4(1.2)
Ph3	7.967(15)	9.857(56)	12.691(20)	95.12(26)	992.7(6.2)
образец S3nm-90					
Ph1	7.905(2)	10.084(3)	12.796(18)	95.45(3)	1015.4(1.5)
Ph2	7.868(4)	9.978(2)	12.744(4)	95.55(3)	995.8(6)
Ph3	7.882(9)	9.865(30)	12.752(46)	95.62(27)	986.8(4.8)

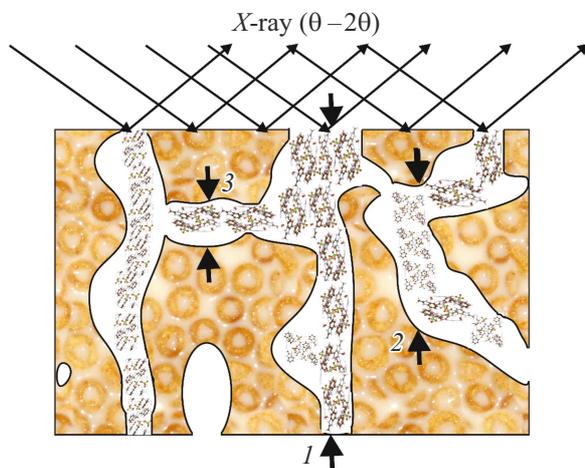
**Таблица 4.** Результаты анализа РД картин от образцов методом Ритвельда: средний размер  $D$  кристаллитов и абсолютное среднее значение микродеформации  $\varepsilon_s$  по результатам уточнения методом Ритвельда, факторы согласия — фактор Брэгга  $R_B$ , весовой профильный  $R_{wp}$ , профильный  $R_p$  и их аналоги после вычитания фона,  $cR_{wp}$  и  $cR_p$ ,<sup>a</sup> а также коэффициент  $m_{e.s.d.}$  для коррекции оценочных стандартных отклонений (о.с.о.) уточняемых параметров.

Фаза	$W_i$ , wt.%	$D$ , nm	$\varepsilon_s$ , %	$R_B$ , %	$R_{wp}$ , %	$R_p$ , %	$cR_{wp}$ , %	$cR_p$ , %	$m_{e.s.d.}$
образец S3nm-70									
Ph1	2.13(3)	235(1)	0 <sup>b</sup>	0.652	1.753	1.164	18.740	24.136	1.929
Ph2	4.76(4)	94(11)	0 <sup>b</sup>	0.306					
Ph3	93.11(8)	2.7(1)	0 <sup>b</sup>	0.123					
образец S3nm-80									
Ph1	2.6(1)	68(11)	0 <sup>b</sup>	0.166	1.179	0.909	21.231	24.549	1.522
Ph2	12.1(3)	40.0(2.3)	0 <sup>b</sup>	0.174					
Ph3	85.3(3)	2.8(1)	0 <sup>b</sup>	0.101					
образец S3nm-90									
Ph1	3.2(1)	53.2(3.5)	0 <sup>b</sup>	0.206	1.252	0.967	20.906	25.524	1.558
Ph2	34.4(5)	23.7(3)	0.326(6) <sup>c</sup>	0.096					
Ph3	62.4(5)	6.0(2)	0 <sup>b</sup>	0.152					

Примечание 1. <sup>a</sup> вычислялись программой RietEsD, так как программа TOPAS дает некорректные значения  $cR_{wp}$  и  $cR_p$  при использовании гиперболической добавки к фону, см. [4].

Примечание 2. <sup>b</sup> фиксировалось  $\varepsilon_s = 0$ , исходя из результатов предварительного исследования.

Примечание 3. <sup>c</sup>  $\varepsilon_s$  (%) =  $2e_0 \cdot 100\%$ , где  $e_0$  — параметр микродеформации, получаемый программой TOPAS при уточнении, см. [4].



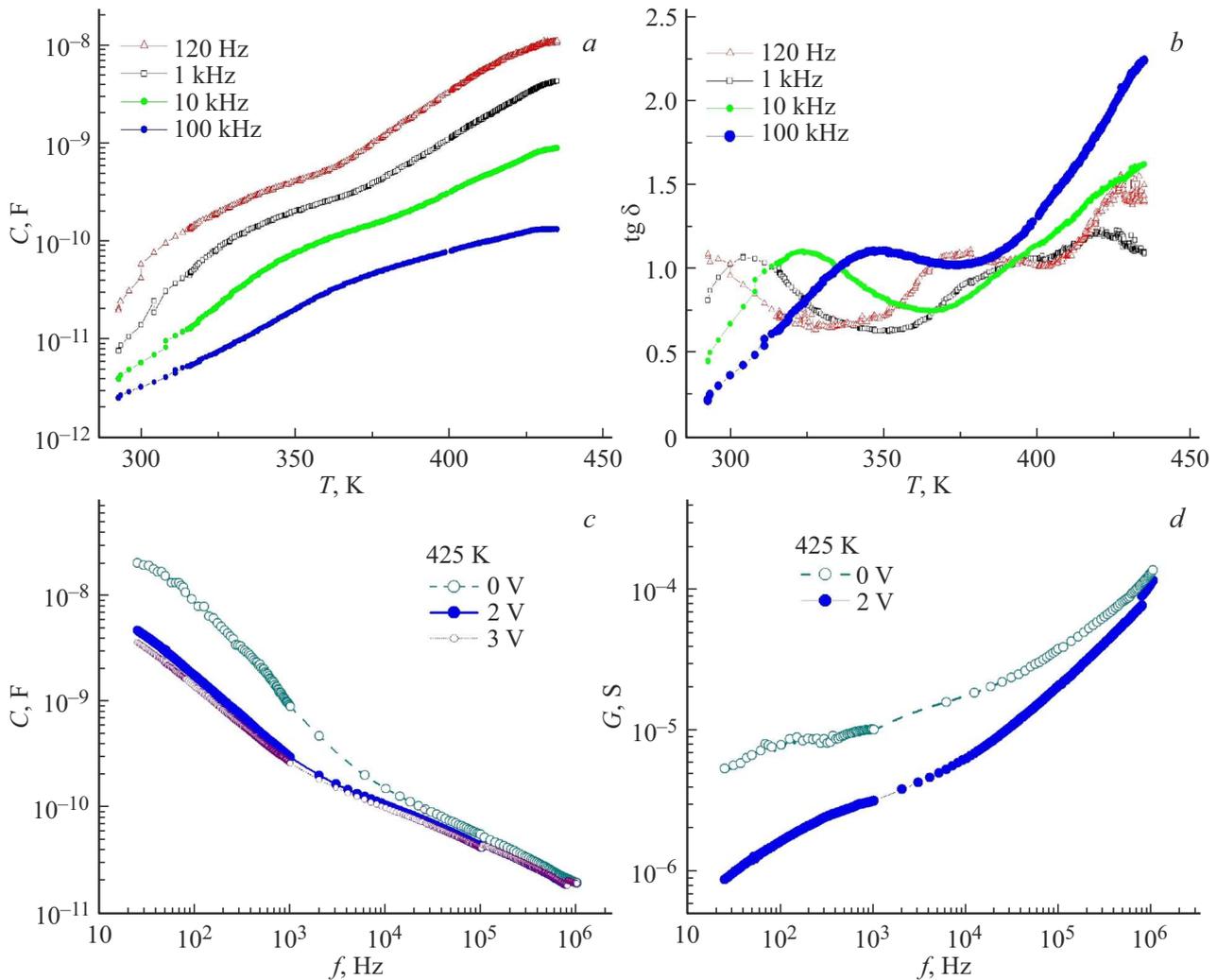
**Рис. 3.** Схематическая иллюстрация формирования кристаллитов MBI–НСЮ<sub>4</sub> разной ориентации и разного размера в случайно ориентированных порах боратного стекла. Указаны падающие на поверхность образца и дифрагирующие рентгеновские лучи в случае  $\theta-2\theta$  сканирования. Цифрами 1, 2 и 3 показаны разные типы ориентации пор.

гласуются с результатами профильного анализа (сравни табл. 1, 2 и 3, 4).

РД-методы в режиме сканирования  $\theta-2\theta$  дают информацию о среднем размере кристаллитов  $D$  в направлении, перпендикулярном поверхности, на которую падают

рентгеновские лучи. В пористых стеклах реализуется случайное расположение пор, в результате чего некоторые участки пор идут перпендикулярно или почти перпендикулярно поверхности стекла или под углом относительно нее, в то время как другие располагаются параллельно ей (соответственно участки 1, 2 и 3 на рис. 3). Вероятно, фаза Ph1 с наибольшим детектируемым размером кристаллитов формируется на перпендикулярных участках 1, фаза Ph2 с промежуточными значениями  $D$  — на наклонных участках 2, а фаза Ph3 с размером  $D$ , приблизительно равным диаметру пор — на параллельных участках 3. Возможно, какая-то часть фазы Ph2 также образуется и на участках 1, а часть фазы Ph3 — и на участках 1 и 2.

На рис. 4, *a, b* показаны температурные зависимости емкости  $C$  и  $\text{tg} \delta$  в боратном стекле с диаметром пор  $\sim 3$  nm, заполненном MBI–НСЮ<sub>4</sub>, на частотах  $f$  от 120 Hz до 100 kHz. Рост температуры приводит к значительному увеличению емкости. На частоте  $f = 120$  Hz емкость структуры увеличивается от  $C \approx 20$  pF при КТ до 10 nF при 430 K. С увеличением частоты эти изменения уменьшаются. На температурных зависимостях  $\text{tg} \delta$  в этом температурном диапазоне наблюдаются максимумы, которые сдвигаются в сторону более высоких температур при увеличении частоты, что характерно для термоактивационного механизма диэлектрических потерь. Как известно, величины  $C$  и  $C \cdot \text{tg} \delta$  пропорциональны, соответственно, мнимой и действительной частям диэлектрической проницаемости. Их температур-



**Рис. 4.** Боратное стекло с диаметром пор 3 nm, заполненных  $\text{MBI-ClO}_4$  (образец S3nm-70). (a, b) Температурные зависимости емкости  $C$  (a) и  $\text{tg } \delta$  (b) на частотах  $f = 120 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ,  $10 \text{ kHz}$  и  $100 \text{ kHz}$  и (c, d) частотные зависимости емкости  $C$  (c) и проводимости  $G$  (d) при напряжении постоянного электрического поля  $U = 0, 2$  и  $3 \text{ V}$ .

ные (рис. 4, a, b) и частотные (рис. 4, c, d) зависимости для исследуемой НС показывают поведение, характерное для диэлектрической релаксации.

Увеличение емкости и проводимости на несколько порядков на низких частотах при переходе кристалла в состояние ИЖ связано с образованием двойных электрических слоев (ДЭС) на поверхностях электродов, контактирующих с ИЖ. Для изучения свойств ДЭС и ИЖ применяются методы диэлектрической и импедансной спектроскопии. На рис. 4, c представлены частотные зависимости емкости  $C$  композитной НС при приложении постоянного электрического поля  $U$  различной величины. Постоянное поле уменьшает величину  $C$  особенно сильно на низких частотах в диапазоне напряжений  $U = 0-2 \text{ V}$ . При дальнейшем увеличении напряжения ( $U > 2 \text{ V}$ ) значительных изменений емкости не наблюдается. Частотные зависимости проводимости  $G$  имеют сложный характер (рис. 4, d). В частности, при  $f > 10^4 \text{ Hz}$  наблюдается сильная частотная зависи-

мость  $G$ , а при значениях  $f$  в диапазоне  $10^2-10^4 \text{ Hz}$  — слабая частотная зависимость  $G$ , что указывает на значительный вклад проводимости по постоянному току. При  $f < 10^2 \text{ Hz}$  наблюдается уменьшение  $G$ , связанное с образованием ДЭС. Приложение электрического поля примерно на порядок уменьшает  $G$  и усиливает влияние ДЭС на  $G$ .

Таким образом, проведенное РД-исследование показало, что после выдерживания пористых боратных стекол в расплаве  $\text{MBI-ClO}_4$  в порах стекол с диаметрами  $\sim 3$  и  $7 \text{ nm}$  кристаллизуются фазы с одной и той же структурой  $\text{MBI-ClO}_4$ , но с разными, хотя и близкими, параметрами элементарной ячейки. Из-за случайного расположения пор относительно поверхности стекол кристаллиты разных фаз характеризуются размерами от сравнимого с диаметрами пор до значительно превышающих их. Как следует из результатов диэлектрических измерений, значительное увеличение емкости и проводимости на низких частотах свидетельствует о переходе

НК в состоянии ИЖ или ИЖК. Переходы сильно размыты, что свидетельствует о сильном разбросе температур переходов в НК.

### Благодарности

Для РД-измерений и анализа использовалось оборудование и программное обеспечение 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] S. Pergher, E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Sci.* **9**, 1314 (2019). DOI: 10.3390/app9071314
- [2] B.H Alshammari, M.M.A. Lashin, M.A. Mahmood, F.S Al-Mubaddel, R.N. de Nasir Ilyas, M. Sohail, A. Khan, S.S. Abdullaev, R. Khan. *RSC Adv.* **13**, 20, 13735 (2023). DOI: 10.1039/D3RA01421E
- [3] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers, Los Angeles (2004). Vol. 3, p. 811.
- [4] E. Balashova, A.A. Levin, A. Smirnov, V. Davydov, S. Pavlov, A. Starukhin, A. Fokin, D. Kurdyukov, D. Eurov, B. Krichevtsov. *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 18, 13740 (2023). DOI: 10.3390/ijms241813740
- [5] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura. *Nat. Commun.* **3**, 1308 (2012). DOI: 10.1038/ncomms2322
- [6] E. Balashova, A. Zolotarev, A.A. Levin, V. Davydov, S. Pavlov, A. Smirnov, A. Starukhin, B. Krichevtsov, H. Zhang, F. Li, H. Luo, H. Ke. *Materials* **16**, 5, 1994 (2023). DOI: 10.3390/ma16051994
- [7] Е.В. Балашова, А.А. Левин, Б.Б. Кричевцов. *ПЖТФ*, **50**, 24, 84 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59447.6466k
- [8] T. Zhou, Ch. Guid, L. Sun, Y. Hua, H. Lyu, Z. Wange, Zh. Song, G. Yu. *Chem. Rev.* **123**, 21, 12170 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00391
- [9] *Dielectric Properties of Ionic Liquids* / Ed. M. Paluch. Springer International Publishing, Cham (2016). DOI: 10.1007/978-3-319-32489-0.
- [10] K. Binnemans. *Chem. Rev.* **105**, 4148 (2005). DOI: 10.1021/cr0400919

Редактор Е.Ю. Флегонтова