

## 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.

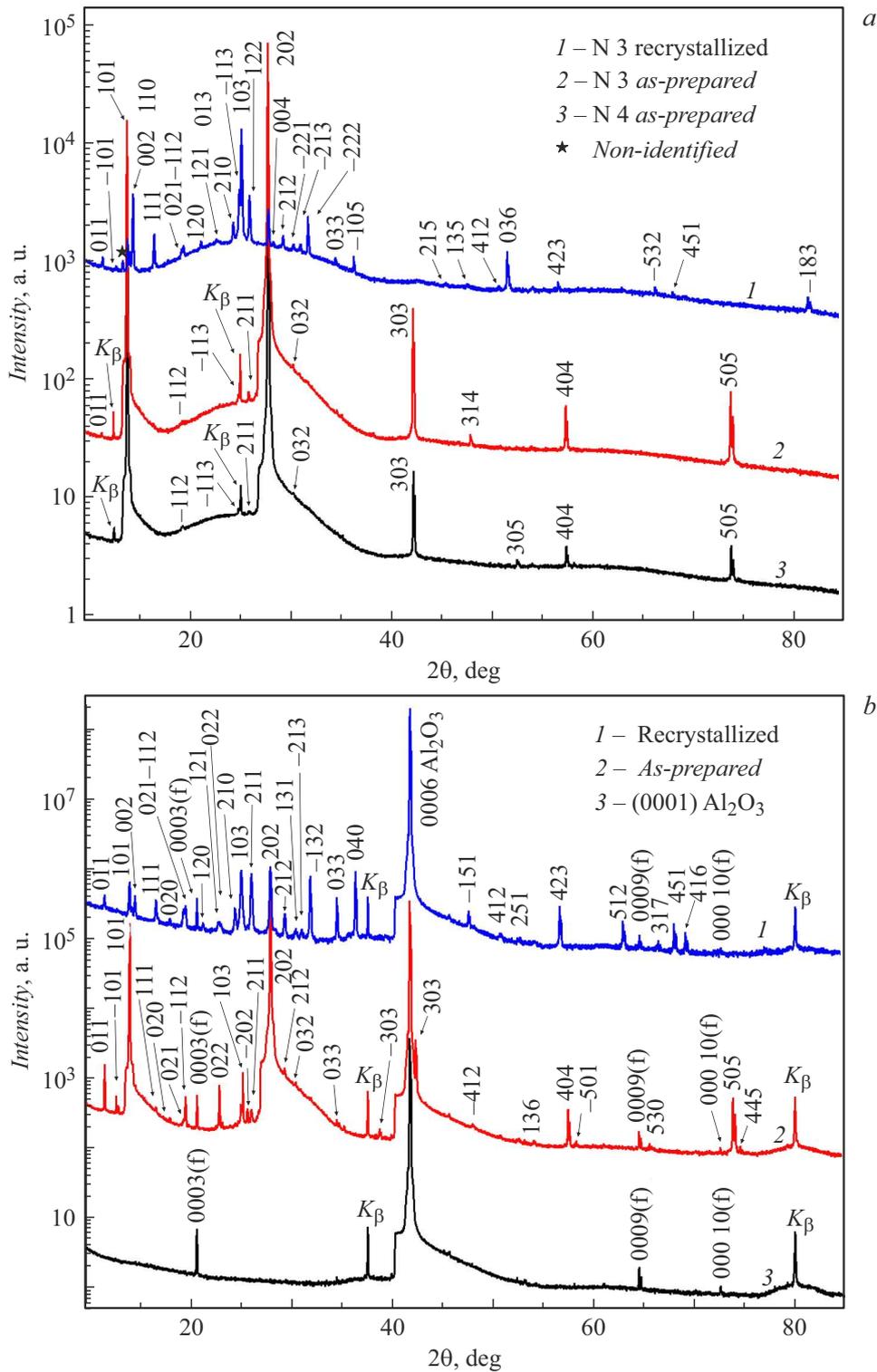
DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59447.6466k

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].

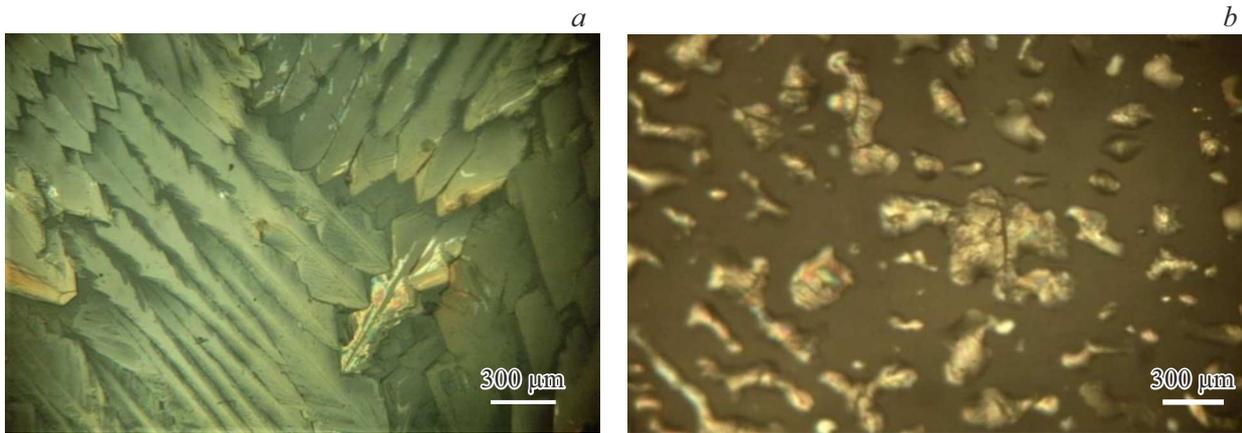
Недавно в ФТИ им. А.Ф. Иоффе авторами настоящей работы были выращены новые кристаллы 2-метилбензимидазолперхлората ( $MBI \cdot HClO_4$ ) [5] путем соединения перхлорной кислоты ( $HClO_4$ ) и органического молекулярного сегнетоэлектрика 2-метилбензимидазола  $C_8H_8N_2$  ( $MBI$ ) [6]. Полуорганические кристаллы  $MBI \cdot HClO_4$  имеют моноклинную centrosymmetrichную 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 МПТ 9216А (ООО „Протек Инструмент“, Кёригидо, Республика Корея) и Е7-20 (МНИПИ, 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 ( $\text{SiO}_2$ ) (a) и из монокристаллической пластины (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b). На фрагменте b для сравнения показана РД-картина подложки (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложки, запрещенные симметрией. Рефлекс неидентифицированной фазы в пленке после рекристаллизации на подложке из  $\text{SiO}_2$ -стекла показан звездочкой. Также обозначены остатки сильных рефлексов, отвечающих  $K_\beta$ -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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{NaCl}$ , положение РД-рефлексов которого было откалибровано с помощью порошкового стандарта  $\text{Si640f}$  (NIST, США).

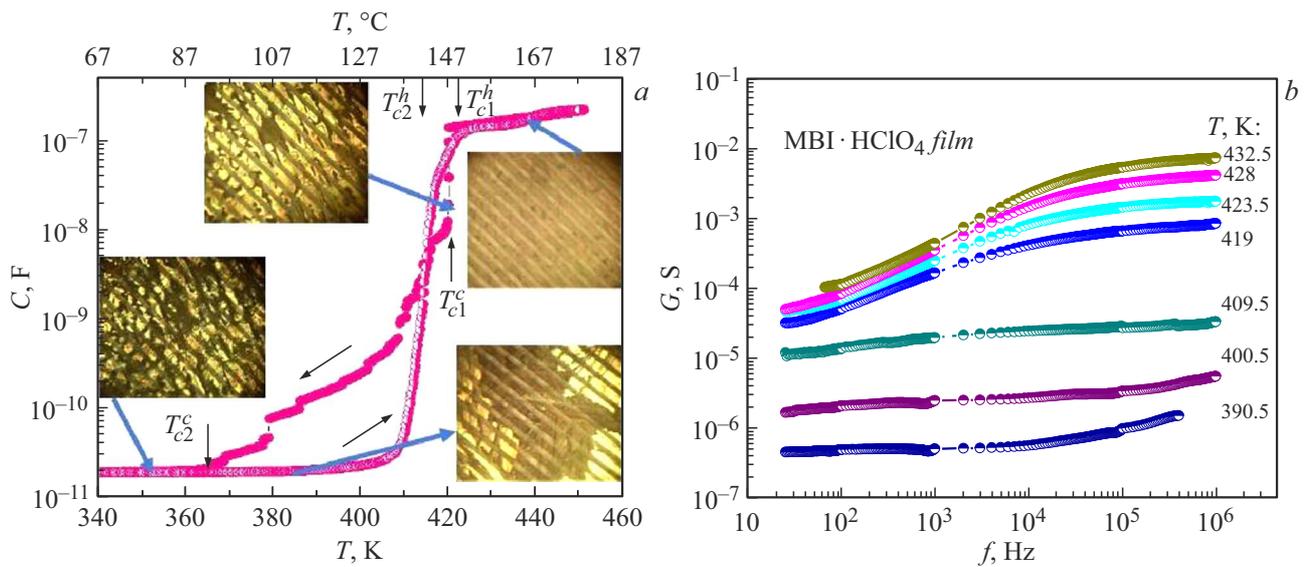
Как видно из рис. 1, все наблюдаемые рефлексы пленки на подложке из кварцевого стекла (образцы № 3 и 4) и на монокристаллической подложке (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до и после рекристаллизации) относятся к моноклинному соединению  $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$  (пространственная группа  $P2_1/n$  (14)) [5]. Таблица содержит значения параметров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  и угла моноклинности  $\beta$ ) и объема ( $V_{\text{cell}}$ ) 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  $V_{\text{cell}}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 ( $T_{c1}^h \approx 426 \text{ K}$  ( $153^\circ\text{C}$ )) 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  $T_{\text{meas}} = 313 \pm 1 \text{ K}$

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{deg}$	$V_{\text{cell}}, \text{Å}^3$
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 $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ /подложка $\text{SiO}_2$ (кварцевое стекло), образец № 4 после приготовления				
7.892(5)	9.974(10)	12.677(10)	95.35(6)	993.5(1.2)
Пленка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ /подложка $\text{SiO}_2$ (кварцевое стекло), образец № 3 после приготовления				
7.926(13)	9.981(7)	12.736(26)	95.74(19)	1002.5(2.7)
Пленка $\text{MBI} \cdot \text{HClO}_4$ /подложка $\text{SiO}_2$ (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  $\text{MVI} \cdot \text{HClO}_4$  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