

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno – Matematički fakultet  
Fizički odsjek

Oskar Štepančić

Kristali u pokretu: ugađanje temperature termoodskočnog efekta i dielektrična svojstva  
sustava tetrabromobenzen - tetraklorobenzen

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izrađen je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja pod vodstvom doc. dr. sc. Željka Skoke i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018/2019.

## Popis i objašnjenja kratica korištenih u radu

TBB – 1,2,4,5-tetrabromobenzen

TCB – 1,2,4,5-tetraklorobenzen

TO – termoodskočni

# Sadržaj

<b>1. Uvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Teorijski uvod</b> .....	<b>2</b>
2.1 Polimorfizam.....	2
2.2 Termoodskočni efekt.....	2
2.3 Tri klase TO materijala.....	3
2.3.1 Klasa I.....	4
2.3.2 Klasa II.....	5
2.3.3 Klasa III.....	6
2. 4 1,2,4,5-tetrabromobenzen.....	7
2.5 1,2,4,5-tetraklorobenzen.....	7
2.6 Linearni dielektrik u vanjskom električnom polju.....	9
<b>3. Eksperimentalne metode</b> .....	<b>12</b>
3.1 Mikroskopija s grijaćom pločom.....	12
3.2 Rendgenska difrakcija u polikristalu.....	12
3.2.1 Laueove jednadžbe.....	13
3.2.2 Braggov zakon.....	14
3.3 Rietveldova metoda.....	15
3.4 Dielektrična spektroskopija.....	16
<b>4. Rezultati</b> .....	<b>17</b>
4.1 Priprema uzoraka.....	17
4.2 Usitnjavanje kristala za mikroskop sa grijaćom pločom.....	18
4.3 Usitnjavanje kristala za rendgensku difrakciju na polikristalu.....	18
4.4 Analiza uzoraka na mikroskopu sa grijaćom pločom.....	19
4.5 Analiza uzoraka metodom rendgenske difrakcije u polikristalu.....	24

4.6 Analiza dielektričnih svojstava odabrane koncentracije TeBB 99 % - TCB 1 %.....	31
4.6.1 Temperaturni spektar.....	32
4.6.2 Frekventni spektar.....	35
<b>6. Zaključak.....</b>	<b>40</b>
<b>7. Zahvale.....</b>	<b>41</b>
<b>8. Literatura.....</b>	<b>42</b>
<b>i. Sažetak na hrvatskom jeziku.....</b>	<b>44</b>
<b>ii. Summary.....</b>	<b>45</b>

## **1. Uvod**

Termoodskočni efekt je relativno nov fenomen poznat tek nešto duže od 35 godina [1] pa je prema tome i slabo istražen. Stoga ne čudi da je zasad poznata tek nekolicina termoodskočnih materijala a sam mehanizam koji stoji iza tog efekta još uvijek nije u potpunosti poznat ni opisan.

U svrhu izrade ovog rada koriste se eksperimentalne metode mikroskopije s grijaćom pločom, rendgenska difrakcija u polikristalu i impedancijska spektroskopija kako bi se došlo do novih saznanja koja bi doprinjela rasvjetljavanju mehanizma TO efekta.

Pomoću mikroskopije s grijaćom pločom istraživalo se postojanje linearne ovisnosti TO efekta u sustavu 1,2,4,5-tetrabromobenzen-1,2,4,5-tetraklorobenzen budući da je pretpostavka da se TO efekt događa prilikom faznog prijelaza. Zatim se pomoću rendgenske difrakcije u polikristalu utvrdilo postojanje faznog prijelaza i promjene u strukturi na različitim temperaturama a impedancijskom spektroskopijom izmjerena je temperaturno ovisna dielektrična funkcija. Konačno Rietveldovom metodom utvrđene su točne promjene u strukturi.

Linearna ovisnost TO efekta o promjeni koncentracije je važna iz razoga što omogućava kontrolu pojave TO efekta kod spomenutih spojeva.

## **2. Teorijski uvod**

### **2.1 Polimorfizam**

U kristalografiji, polimorfizam je stanje u kojem krutina postoji u više kristalnih oblika. Ti oblici mogu imati različita fizikalna, ali ponekad i kemijska obilježja bez obzira što su im tekuće i plinovite faze identične. Eilhardt Mitscherlich, njemački kemičar, osnivač je ideje polimorfizma i tokom 1820ih otkrio je različite oblike kristala kod mnogih elemenata i spojeva. Stabilnost polimorfnihih spojeva ovisi o uvjetima u kojima se nalaze što znači da

neki polimorf može biti stabilan pri zadanom tlaku i temperaturi, npr. sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku dok će neki drugi biti stabilan pri nekim drugim uvjetima. Dobar primjer je kalcijev karbonat koji kristalizira u dva oblika, oblik koji ima rompsku strukturu zove se aragonit a oblik koji kristalizira u trigonskom sustavu je kalcit. Oba imaju istu kemijsku formulu  $\text{CaCO}_3$ . Budući da aragonit pri 743.15 K prelazi u kalcit jako brzo a pri sobnoj temperaturi jako sporo, možemo reći da je kalcit stabilniji oblik [2].

Još jedan popularan primjer polimorfa je čokolada, koja u svom sastavu ima kakao maslac i zahvaljujući njemu kristalizira u čak 6 različitih oblika. [3]

Prijelazi iz niskotemperaturne faze u visokotemperaturnu fazu odvijaju se pri određenoj temperaturi. Visokotemperaturna faza može postojati na temperaturi ispod faznog prijelaza ali niskotemperaturna faza ne može postojati iznad temperature faznog prijelaza kao na primjeru kalcijevog karbonata što znači da je niskotemperaturna faza metastabilna. Pri faznim prijelazima dolazi do apsorpcije ili emisije topline. U nekim slučajevima visokotemperaturna faza može prijeći u niskotemperaturnu mehaničkim podražajem.

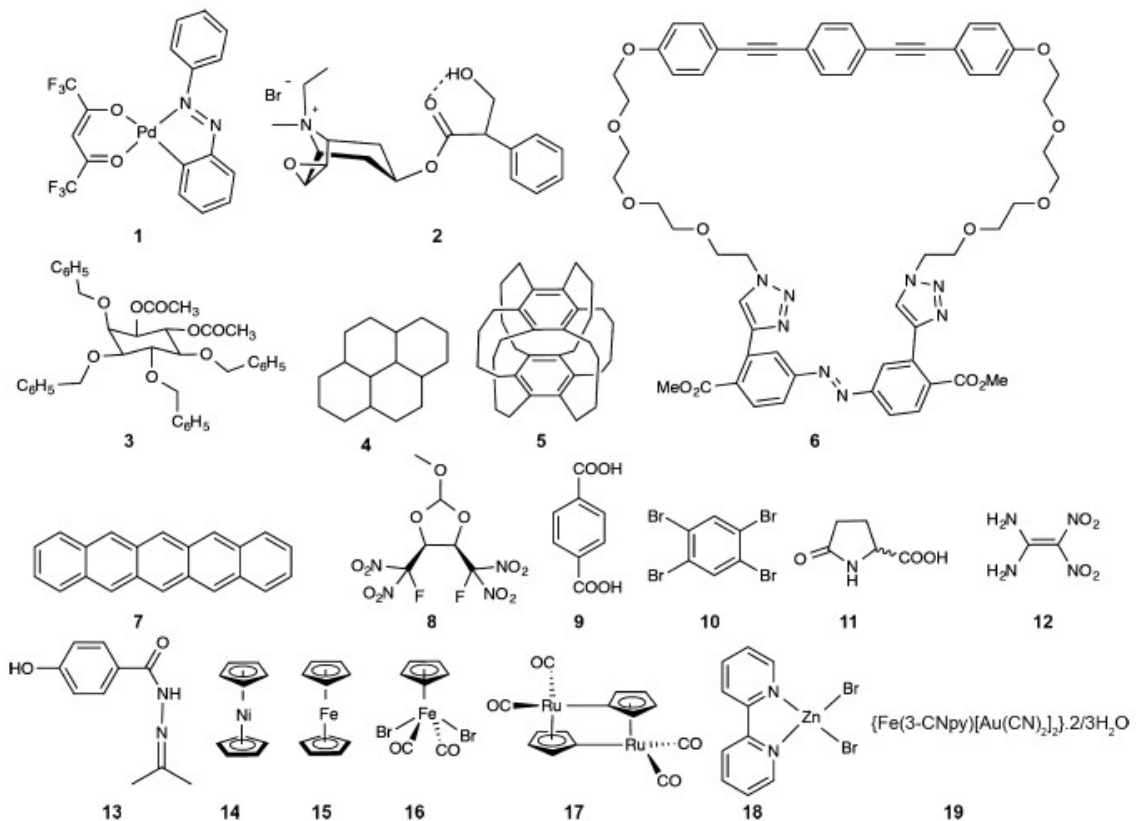
Bez obzira što postoji veliki potencijal i interes za primjenu, što industrijsku, što znanstvenu, metode za istraživanje polimorfa i njihovih svojstava vrlo su kompleksne i izvlačenje zaključaka na temelju rezultata je vrlo zahtjevno.

## 2.2 Termoodskočni efekt (eng. Thermosalient effect)

Termoodskočni efekt [4] je pojava kod koje zagrijavani ili hlađeni kristali dožive polimorfni fazni prijelaz koji je toliko intenzivan da odskoče na udaljenosti koje mogu biti i puno veće od same veličine kristala. Efekt se događa jako rapidno, u trajanju od nekoliko milisekundi, ili čak i manje, i popraćen je velikom i anizotropnom promjenom jedinične ćelije kristala. Ti kristali popularno se nazivaju i skočikristali (eng. Jumping crystals). To je uvelike interesantno upravo zbog toga što TO materijali pretvaraju toplinsku energiju u mehanički

rad na makroskopskoj razini. To svojstvo ih čini pogodnim kandidatima za primjenu u raznim poljima znanosti i industrije kao što su medicinski implantati, umjetni mišići, elektromehanički uređaji, termalni senzori, aktuatori [5], itd.

TO efekt je gotovo uvijek popraćen negativnom termičkom ekspanzijom, pojavom pri kojoj jedinična ćelija prilikom grijanja expandira u jednom smjeru a komprimira u ostalim.



Slika 1. 19 trenutno poznatih TO materijala

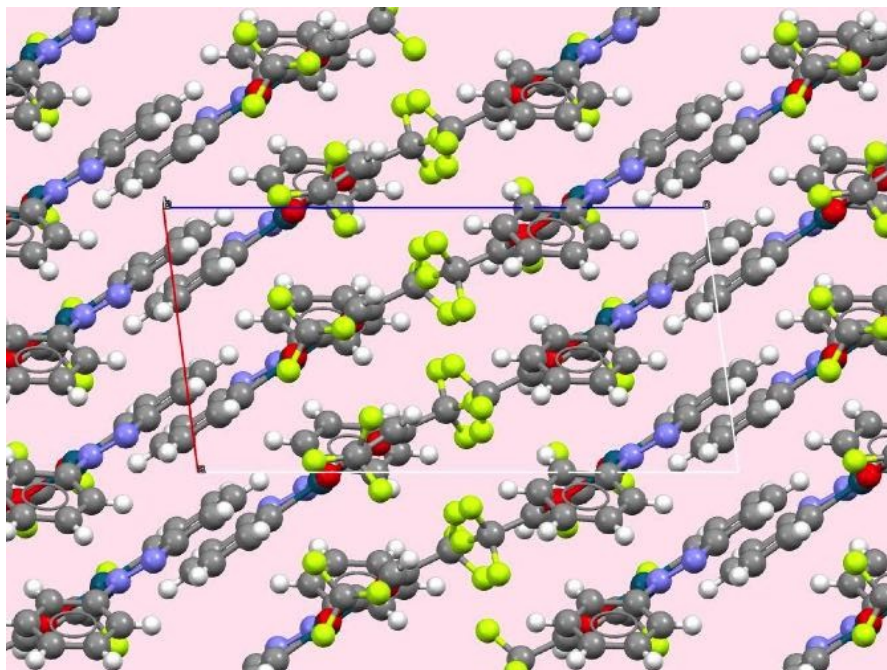
### 2.3 Tri klase TO materijala

TO materijali mogu se klasificirati u tri osnovne skupine prema strukturnim karakteristikama [6].



### 2.3.1 Klasa I

Molekule spojeva 1, 4, 5, 6, 7, 10, 14, 15, 16,17 i 18 spadaju u tu skupinu. U klasi I nema prisutnih jakih vodikovih veza i molekule unutar kristala su uređene u kao slojevite cjeline.



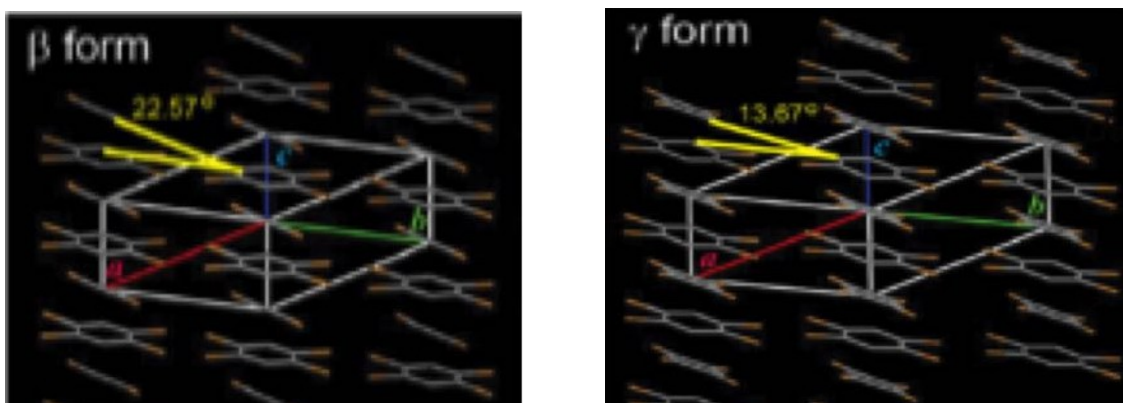
Slika 2. Struktura (fenilazofenil)paladij-heksafloracetilacetonata

Na primjeru jednog od prvih otkrivenih TO materijala (fenilazofenil)paladij-heksafloracetilacetonata [7], vidimo upravo opisanu strukturu. Prilikom zagrijavanja na 362.2 K kristali u obliku igle diskontinuirano ekspaniraju za oko 10% dužine bez promjene širine uz promjenu boje iz žute koja je prisutna na sobnoj temperaturi u crvenu nakon faznog prijelaza. Kako ih se zagrijava samo s jedne strane, kristali su odskočili sa grijaće podloge zbog velikih deformacija kristalne rešetke te su se molekule orijetirale uzduž c-osi kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Kristal (fenilazofenil)paladij-heksafloracetilacetona

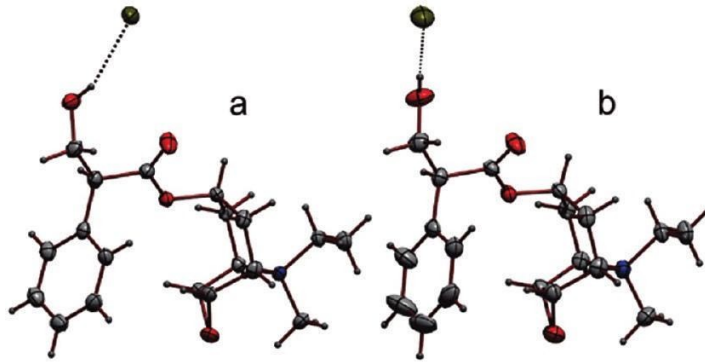
Još jedan TO materijal ove klase je i TBB [8] koji ima fazni prijelaz iz  $\beta$  faze u  $\gamma$  fazu pri 318.15 K pri kojem dolazi do promjene kuta među susjednim molekulama iz  $22.57^\circ$  u  $13.7^\circ$  kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4. (a)  $\beta$  faza TBB, (b)  $\gamma$  faza TBB

### 2.3.2 Klasa II

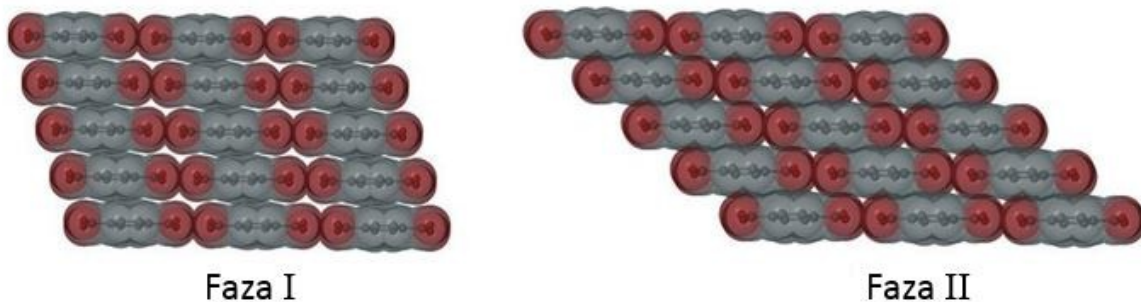
U tu skupinu spadaju molekule spojeva 2, 3 i 8. TO materijali iz ove skupine formiraju slabe vodikove veze i jake međumolekularne interakcije nisu moguće. Primjer TO materijala ove klase je oksitropijum bromid, antikolinergijski lijek koji pri zagrijavanju na 318.15 K i hlađenju na 300.15 K [9] ima fazni prijelaz iz jednog polimornog oblika u drugi. Pri faznom prijelazu kristali oksitropijum bromida ili skoče ili puknu prilikom čega se volumen kristalne ćelije poveća za 4%, brid c poveća se za 11% a brid c smanji za 7% a obje ćelije imaju slične molekularne konformacije. Spomenute promjene jedinične ćelije vide se na slici 5.



Slika 5. struktura oksitropijum bromida prije (a) i nakon (b) faznog prijelaza

### 2.3.3 Klasa III

Ova klasa TO materijala obilježena je snažnim vodikovim vezama među molekulama što dovodi do formacije dugačkih lanaca i formiranja makromolekula. Molekule spojeva 9, 11, 12 i 13 spadaju u ovu klasu. Jedna od njih je i tereftalna kiselina koja je trimforna. Njezini dugački lanci sastoje se od dimera karboksilnih kiselina. Pri zagrijavanju kristala forme II u području od 348.15 K do 373.15 K dolazi do morfološke promjene iz rompske (faza II) u pravokutnu (faza I).



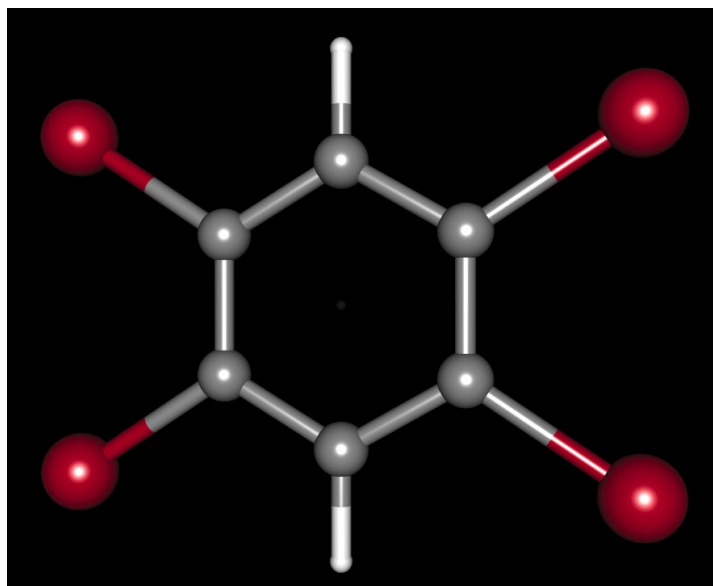
Slik

a 6. Promjena strukture tereftalne kiseline pri faznom prijelazu iz faze I u fazu I

Tokom te promjene neki kristali će pokazati TO efekt. Prijelaz tih faza je reverzibilan pri temperaturi 303.15 K ali je potreban mehanički podražaj [10] kako bi se struktura vratila u rompsku fazu. Također je pri faznom prijelazu prisutna i negativna termička ekspanzija pri kojoj se u na *a* i *c* osi kristali komprimiraju a os *b* expandira.

## 2.4 1,2,4,5-tetrabromobenzen

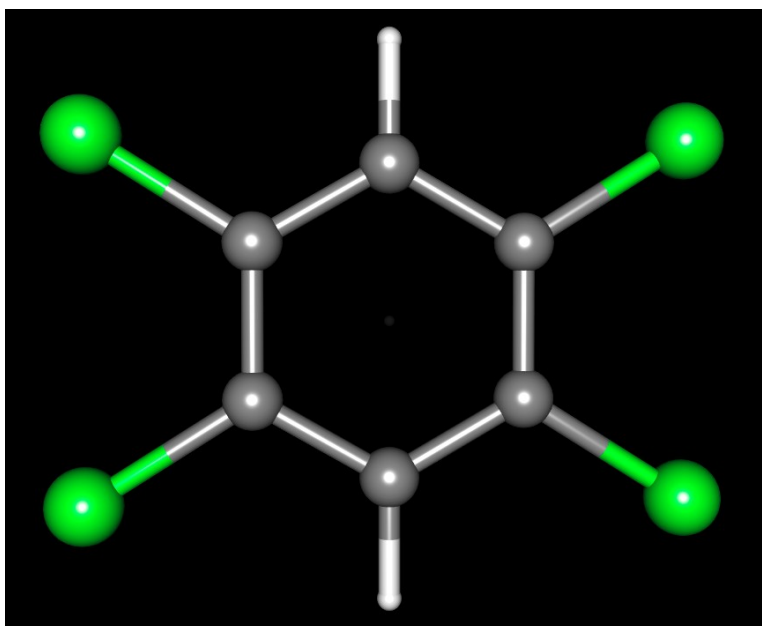
TBB je spoj čija je molekulska formula  $C_6H_2Br_4$ . TBB se pojavljuje u dva kristalna oblika, od kojih su oba monoklinska ( $P2_1/a$ ,  $Z=2$ ). Prvi je stabilan na sobnoj temperaturi a drugi iznad  $(306.8 \pm 0.5)$  K. Faza  $\beta$  stabilna je na sobnoj temperaturi i prelazi u fazu  $\gamma$  na temperaturi od  $43 - 47^\circ C$ . Obje faze su izomorfne. Parametri jedinične ćelije nalaze se u Tablici 1.



Slika 7. Molekula 1,2,4,5 – tetrabromobenzena. Atomi ugljika su sive boje, atomi broma crvene a atomi vodika bijele

## 2.5 1,2,4,5-tetraklorobenzen

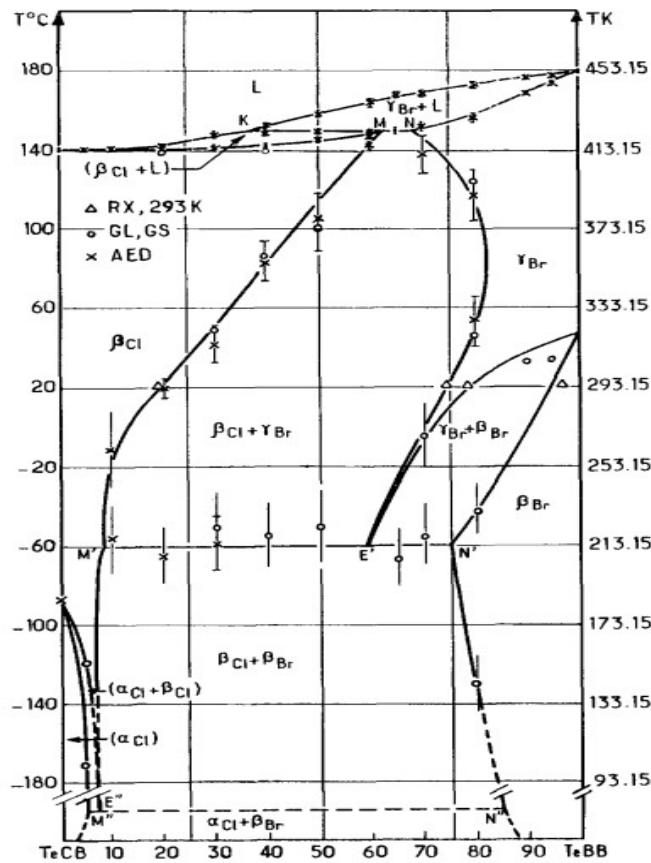
TCB je spoj čija je kemijska formula  $C_6H_2Cl_4$ . Vidi se na slici da je gotovo identičan TBB izuzev 4 atoma Cl. Također se pojavljuje u dvije kristalne faze,  $\alpha$  i  $\beta$ .  $\alpha$  faza je stabilna na niskim temperaturama a  $\beta$  faza iznad  $(185.6 \pm 3.3)$  K.  $\alpha$  faza je triklinski ( $P1$ ,  $Z=2$ ) a  $\beta$  faza je monoklinski ( $P2_1/a$ ,  $Z=2$ ). Parametri jedinične ćelije nalaze se u tablici 1.



Slika 8. Molekula 1,2,4,5 – tetraklorobenzena. Atomi ugljika su sive boje, atomi klora zelene a atomi vodika bijele

Tablica 1. Podaci jediničnih ćelija za spojeve TBB i TCB

Spoj	Faza	T/K	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta$ /stupnjevi
TCB	$\beta$	293	9.720 $\pm$ 0.010	10.625 $\pm$ 0.012	3.858 $\pm$ 0.007	103.37 $\pm$ 0.09
TBB	$\beta$	293	10.313 $\pm$ 0.010	10.712 $\pm$ 0.012	4.016 $\pm$ 0.006	102.50 $\pm$ 0.06
TBB	$\gamma$	332	10.00 $\pm$ 0.01	11.18 $\pm$ 0.01	4.07 $\pm$ 0.02	103.80 $\pm$ 0.83



Slika 9. Fazni dijagram smjese TBB i TCB

Na slici 9 prikazan je fazni dijagram smjese TBB i TCB i očito je da u području od 80 – 100 % koncentracije TBB i pri temperaturnom području od 293.15 K do 320 K smjesa pokazuje približno linearan fazni prijelaz koji je posebno interesantan zbog ispitivanja TO efekta koji je od središnjeg interesa za ovaj rad. [11]

## 2.6 Linearni dielektrik u vanjskom električnom polju

Dielektrici su materijali u kojima su svi naboji fiksirani za pojedinačne atome ili molekule i stoga se mogu gibati jedino unutar atoma ili molekule. Kada je linearni dielektrik stavljen u vanjsko električno polje, pozitivni i negativni naboji se razmaknu u smjeru vanjskog električnog polja i kaže se da je materijal polariziran. Kod vremenski neovisnog električnog polja možemo napisati jednadžbu za polarizaciju kao:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

gdje je:

$\vec{P}$  - polarizacija dielektrika

$\alpha$  - konstanta polarizacije

$\vec{E}$  - vanjsko električno polje.

Kod vremenski neovisne polarizacije materijala također je korisno definirati i izraz za dielektrični pomak koji opisuje kako se električno polje ponaša u materijalu:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

gdje je:

$\epsilon_0$  - permitivnost vakuumu

$\epsilon_r$  - relativna permitivnost koja ovisi o materijalu [12]

Kada imamo vremenski ovisnu polarizaciju tada to možemo napisati kao:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}(t)$$

gdje je:

$\vec{P}(t)$  - vremenski ovisan vektor polarizacije

$\chi_e$  - električna susceptibilnost medija

$\vec{E}(t)$  - vremenski ovisno vanjsko električno polje

i vidi se da je polarizacija materijala u smjeru električnog polja.

Vremenski ovisan dielektrični pomak opisuje pomak električnog polja u materijalu i definiran je kao:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E}(t)$$

Vremenski ovisno električno polje je kompleksno i definirano je izrazom:

$$\tilde{E}(t) = \vec{E}_0(t) e^{i\omega t}$$

u kojem je:

$\vec{E}_0(t)$  - amplituda električnog polja,

$\omega$  - kutna frekvencija definirana kao:

$$\omega = 2\pi f \text{ gdje je } f \text{ frekvencija.}$$

Budući da dielektrični pomak ima pomak (kašnjenje) u fazi u odnosu na električno polje, izraz za dielektrični pomak postaje također kompleksan:

$$\tilde{D}(t) = \vec{D}_0(t) e^{i(\omega t - \delta(\omega))}$$

gdje je:

$\delta(\omega)$  pomak u fazi između vremenski ovisnog električnog pomaka i vremenski ovisnog električnog polja. Kada uvrstimo izraze za kompleksno električno polje i kompleksan dielektrični pomak u izraz za dielektrični pomak dobijemo sljedeću relaciju:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{-i\delta(\omega)}$$

Kada imamo dielektrični pomak ovisan o kutnoj frekvenciji zapisujemo ga kao:

$$\tilde{D}(\omega) = \epsilon_0 \tilde{\epsilon}(\omega) \tilde{E}(\omega)$$

Koristeći Eulerovu relaciju gornji izraz zapisati preko funkcija sinusa i kosinusa na sljedeći način:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$$

gdje je:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{D_0(\omega)}{\epsilon_0 E_0} \cos \delta(\omega) \quad \text{- realni dio dielektrične funkcije}$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{D_0(\omega)}{\epsilon_0 E_0} \sin \delta(\omega) \quad \text{- imaginarni dio dielektrične funkcije.}$$

Vodljivost je fizikalna veličina koja nam govori koliko je neki materijal dobar vodič. Do relacije za vodljivost dolazi se na potpuno analogan način koji je dan dan sljedećim izrazima:



$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega)$$

pri čemu je:

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega) \text{ - realni dio funkcije vodljivosti}$$

$$\sigma''(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon'(\omega) \text{ - imaginarni dio funkcije vodljivosti. [13]}$$

### **3. Eksperimentalne metode**

#### **3.1 Mikroskopija s grijaćom pločom (eng. Hot stage microscopy)**

Mikroskop s grijaćom pločom sastoji se od optičkog mikroskopa, grijača, kontrolera za unos temperature i brzine zagrijavanja te kamere priključene na računalo sa adekvatnim softverom za kameru. Metoda mikroskopije s grijaćom pločom je kombinacija mikroskopiranja i termičke analize pri kojoj promatramo uzorak uz mogućnost promjene temperature i promatranja vremenske ovisnosti. Također je moguće priključivanje kamere koja omogućava promatranje uzorka na računalo i snimanje te pohranjivanje snimke na isto računalo.

#### **3.2 Rendgenska difrakcija u polikristalu**

Rendgenska difrakcija u polikristalu eksperimentalna je metoda koja se koristi za istraživanje strukture kristala. Pomoću te metode dobivaju se informacije o položaju atoma unutar istraživanog kristala, položaju atomskih slojeva, parametrima jedinične ćelije, toplinskom rastezanju jedinične ćelije, razlici amorfne i kristalne strukture te fazi i faznom prijelazu strukture kristala.

Kako bi difrakcija u polikristalu uopće mogla biti primjećena, dio spektra elektromagnetskog zračenja koji se koristi za difrakciju na polikristalu je rendgensko zračenje, čija je valna duljina približno 1 Angstrom, tj.  $\lambda = 10^{-10}$  m, što je blizu udaljenosti

razmaka atoma u jediničnoj ćeliji. Kada rendgenske zrake difraktiraju na kristalu, atomi djeluju kao sekundarni točkasti izvori i raspršuju rendgenske zrake koje tada bivaju detektirane pomoću fotodetektora. [14]

### 3.2.1 Laueove jednadžbe

Kristalnu rešetku možemo prikazati kao periodičan niz atoma i tada rendgensku difrakciju možemo analizirati kao što analiziramo i difrakciju svjetla na optičkoj rešetci. Kako svjetlost kod difrakcije ima razliku u putu, tako i rendgensko zračenje također ima razliku u putu koji možemo opisati jednadžbom:

$$\delta = a(\cos \psi - \cos \theta)$$

gdje je:

$a$  – razmak između atoma

$\psi$  – kut raspršenja rendgenskih zraka

$\theta$  – upadni kut rendgenskih zraka

Kako dolazi do razlike u putu, dolazi i do interferencije, stoga, intenzitet zraka će biti veći kako se razlika u putu približava cjelobrojnom broju valnih duljina zračenja. Tako difraktirani snop zračenja biti će na plaštu konusa paralelnog s osi koja pripada određenoj kristalnoj ravnini. Veličina upadnog kuta odgovara veći broj konusa koji ovisi o redu difrakcije  $n$ . Budući da je kristal trodimenzionalna struktura, moramo imati i 3 pripadajuće Lauove jednadžbe po difrakcijskom maksimumu:

$$h' \lambda = a(\cos \psi_1 - \cos \theta_1)$$

$$k' \lambda = b(\cos \psi_2 - \cos \theta_2)$$

$$l' \lambda = c(\cos \psi_3 - \cos \theta_3)$$

gdje su  $h'$ ,  $k'$  i  $l'$  cijeli brojevi a  $\lambda$  valna duljina zračenja.

Drugi oblik Lauovih jednadžbi:

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a} = h'\lambda$$

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{b} = k'\lambda$$

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{c} = l'\lambda$$

gdje su:

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  - vektori koji su parametri jedinične ćelije

$h', k', l'$  - cijeli brojevi koji se još nazivaju Millerovi indeksi

$\vec{k}, \vec{k}_0$  - smjerovi valnih vektora reflektiranog i upadnog vala.

Ove jednadžbe uvjeti su za dobivanje difrakcijskog maksimuma i stoga moraju sve tri biti zadovoljene. Konačno, kada zbrojimo sve tri Lauove jednadžbe dobijemo:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \lambda \vec{H}_{h'k'l'}$$

### 3.2.2 Braggov zakon

Drugi opis difrakcije rendgenskog zračenja je preko Braggovog zakona. Budući da je kristal trodimenzionalna tvorevina, može se zamisliti kao niz naslaganih atomskih ravnina, kod kojih se svaka ravnina promatra kao polupropusno zrcalo koje dio rendgenskih zraka reflektira a dio transmitira. Kut reflektiranih zraka jednak je upadnom kutu. Transmitirane zrake prolaze do druge atomske ravnine gdje se također reflektiraju i ponovno im je reflektirani kut jednak upadnom kutu. Reflektirane zrake tada interferiraju ako je kut  $\theta$  takav da je razlika u putu cjelobrojni višekratnik  $n$  valne duljine  $\lambda$ . Sada možemo i napisati Braggov zakon kao:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

gdje je:

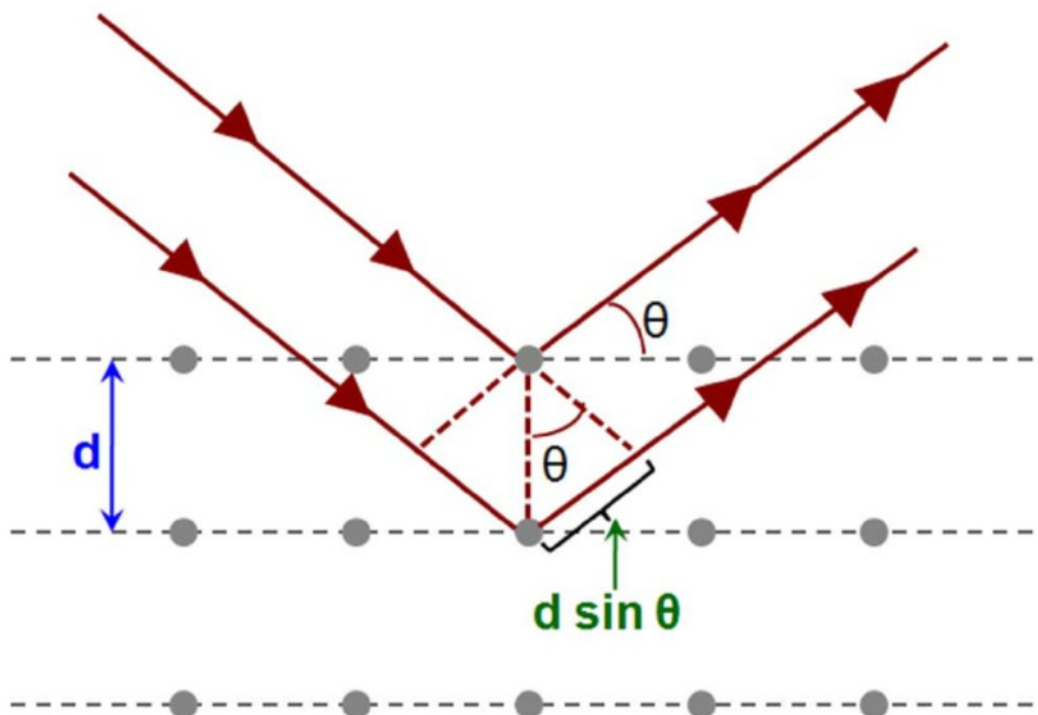
$d$  – udaljenost između susjednih ravnina

$n$  – cjelobrojni višekratnik valnih duljina

$\theta$  – upadni kut rendgenskih zraka, također poznat kao Braggov kut

$\lambda$  – valna duljina rendgenskih zraka

Na slici 10 je prikaz strukture kristala koji služi kao skica Braggovog zakona.



Slika 10. Skica kristalne strukture i rendgenskih zraka kod Braggovog zakona

Kada je vrijednost kuta različita od Braggovog, tada dolazi do destruktivne interferencije te nema vidljivih maksimuma.

### 3.3 Rietveldova metoda

Rietveldova metoda [15] naziv je za postupak kod kojeg se utočnjavaju parametri jedinične ćelije. Bazira se na dekompoziciji difrakcijske slike što znači da se teorijska slika i slika dobivena eksperimentalnim metodama usklađuju. Konačni rezultat su integrirani intenziteti svih difrakcijskih linija i utočnjeni parametri jedinične ćelije polikristalnog uzorka. Rietveldova metoda implementirana je u računalni „software” kao što su X'Pert Highscore

[16] u kojem se radilo utočnjavanje i za ovaj rad, FULLPROOF [17], GSAS [18], EXPO[19], itd. Kako bi se metoda utočnjavanja uspješno provela, potrebno je imati aproksimativne vrijednosti jediničnih ćelija. Difrakcijska slika polikristala skup je pojedinačnih difrakcijskih profila kod kojih svaki ima jedinstven položaj, iznos i širinu maksimuma, rep linije koji se smanjuje kako se udaljavanjem od položaja maksimuma kao i integriranu površinu koja je proporcionalna difraktiranom intenzitetu. Usporedba eksperimentalno izmjerene difrakcijske i teorijske slike vrši se metodom najmanjih kvadrata kako bi se našla minimalna odstupanja. Kada su svi parametri usklađivanja unutar 5% standardne devijacije, smatra se da je metoda završena.

### 3.4 Dielektrična spektroskopija

Dielektrična spektroskopija je transportna eksperimentalna tehnika pomoću koje se mjere dielektrična svojstva nekog materijala. Osnovni princip mjerenja je sljedeći: Izvor promjenjivog napona određenih frekvencija šalje signal na uzorak te kroz uzorak poteče struja. Taj strujni signal ne mora biti u fazi sa pobudnim naponskim signalom. Strujni signal ulazi u mjerni uređaj koji razdvaja doprinose koji su izvan i u fazi naponskog signala. Omjerom amplitude napona i amplitude određenog doprinosa struje dobivamo realnu i imaginarnu komponentu impedancije.

Osnovni princip rada dielektrične spektroskopije je jednostavan, ali komercijalni uređaji kojima se vrše mjerenja su mnogostruko kompleksniji od opisanog principa. Razlog kompleksnosti je ponajprije sofisticiranost i preciznost uređaja da odredi male razlike u faznim pomacima strujnih u odnosu na naponske signale te osjetljivost na apsolutni iznos pojedinog doprinosa strujnog signala.

Dielektrična funkcija materijala može se izračunati pomoću admitancije koja je inverzna vrijednost impedancije. Izraz za dielektričnu funkciju je

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - \epsilon''(\omega)$$

gdje je  $\epsilon'(\omega)$  je realni a  $\epsilon''(\omega)$  je imaginarni dio dielektrične funkcije. Realni dio zadan je

jednadžbom:  $\epsilon'(\omega) = \frac{l}{S} \frac{B(\omega)}{\epsilon_0 \omega}$  a imaginarni dio je zadan kao  $\epsilon''(\omega) = \frac{l}{S} \frac{G(\omega) - G(0)}{\epsilon_0 \omega}$ .

$l$  – udaljenost između elektroda spojenih na uzorak

$S$  – površina poprečnog presjeka uzorka (okomitog na smjer električnog polja)

$B(\omega)$  – imaginarni dio admitancije

$G(\omega)$  - realni dio admitancije

$G(0)$  - iznos admitancije na frekvenciji od 0 Hz

$\omega$  - kružna frekvencija

$\epsilon_0$  - permitivnost vakuuma. [20]

## **4. Rezultati**

### **4.1 Priprema uzoraka**

Prah TBB i TCB pomješan je u zadanim masenim omjerima navedenim u tablici 2. Tako dobivene koncentracije otopljene su u eteru i ostavljene da kristaliziraju iz otapala. Kako bi se osiguralo da je prah potpuno otopljen mehanički se miješalo svaku koncentraciju dok smjese nisu potpuno otopljene. Nakon čega započinje proces kristalizacije. Kako bi se postigla što bolja kristalizacija uzoraka, preko posuda sa smjesom stavljen je papir kako eter ne bi prebrzo ispario i na taj način smanjio kvalitetu kristala. Kristalizacija u prosjeku traje oko 24 sata te se kontrolira treba li dodati još otapala kako bi uzorci bolje kristalizirali. Tako dobiveni kristali smjese TBB i TCB spremni su za promatranje na mikroskopu sa grijaćom pločom.

Tablica 2. Smjese masenih udjela TBB i TCB

TeBB/%	TeCB/%
100	0
99	1
98	2
96	4
94	6
92	8
88	12
84	16
80	20
76	24
72	28
50	50

#### 4.2 Usitnjavanje kristala za mikroskop sa grijaćom pločom

Kako bi se moglo kvalitetno promotriti TO efekt na mikroskopu sa grijaćom pločom, potrebno je usitniti kristale na zadovoljavajuću veličinu budući da kamera ima ograničeno polje za promatranje. To se radi pomoću tarionika. Također, usitnjavanje je bitno kako bi se postigla povoljna raspodjela veličine kristala kako bi se dodatno uvjerali da TO efekt ne ovisi o veličini kristala.

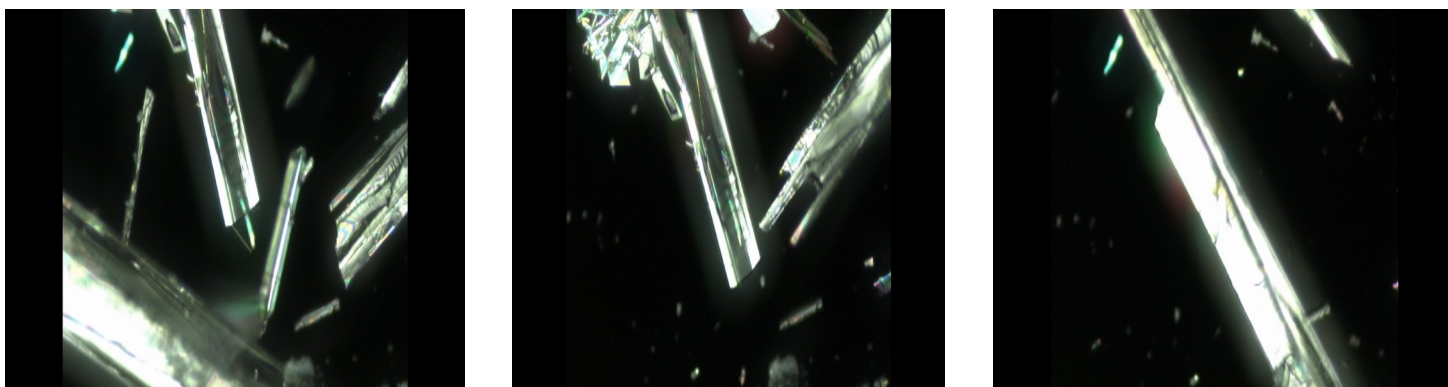
#### 4.3 Usitnjavanje kristala za rendgensku difrakciju na polikristalu

Za dobivanje dobre difrakcijske slike kristale je potrebno usitniti ponovo pomoću tarionika, ali ovaj put u puno sitniji prah. To je važno i iz razloga što se prah stavlja u kalup koji se tada stavlja u difraktometar.

#### 4.4 Analiza uzoraka na mikroskopu sa grijaćom pločom

Nakon što su uzorci pripremljeni po opisanom postupku promatraju se na mikroskopu sa grijaćom pločom. Temperaturni raspon promatranja kristalne smjese je od sobne do 60° C uz brzinu grijanja od 10° C/min. Ponašanje kristala snima se tokom zagrijavanja i hlađenja. Kao što se vidi u tablici, promatrani uzorci su smjese TBB i TCB počevši od čistog spoja TBB kojemu je tada dodavan određen postotak TCB te se na mikroskopu sa grijaćom pločom promatralo da li će doći do TO efekta. Promatranje svih uzoraka zabilježeno je i putem videozapisa.

TBB 100%

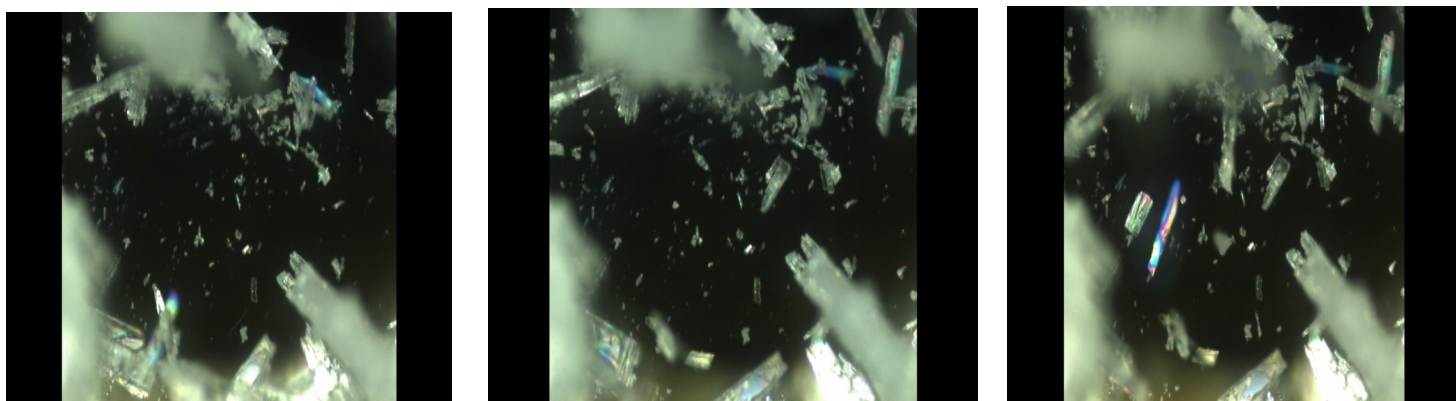


Slika 11. (a) kristali TBB pri sobnoj temperaturi (b) kristali TBB nakon faznog prijelaza pri grijanju (c) kristali TBB nakon faznog prijelaza pri hlađenju

Slika 11 (a) prikazuje kristale čistog spoja TeBB pri sobnoj temperaturi. Vidi se da su kristali nasumično raspoređeni, različitih veličina i nasumičnih orijentacija. Slika 13 (b) prikazuje kristale istog uzorka nakon faznog prijelaza koji je nastao zagrijavanjem uzorka i može se primjetiti da su kristali promijenili svoj položaj jer se dogodio TS efekt. Slika 13 (c) također pokazuje kristale nakon faznog prijelaza, ali ovaj put tokom hlađenja. Ponovno možemo primjetiti da su kristali promijenili svoj položaj zbog TS efekta.



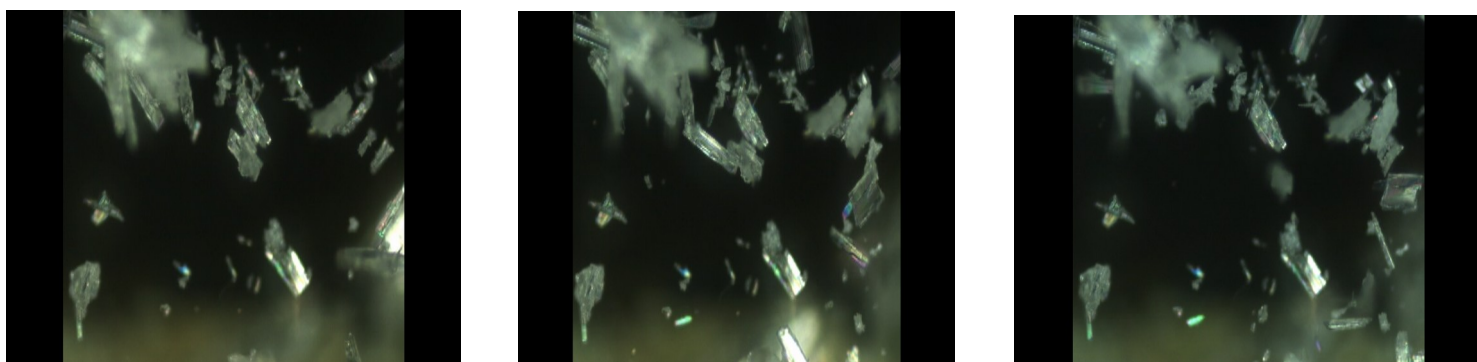
## TBB 99% - TCB 1%



Slika 12. (a) kristali smjese TBB 99% - TCB 1% pri sobnoj temperaturi (b) kristali smjese TBB 99% - TCB 1% nakon faznog prijelaza pri grijanju (c) kristali smjese TBB 99% - TCB 1% nakon faznog prijelaza pri hlađenju

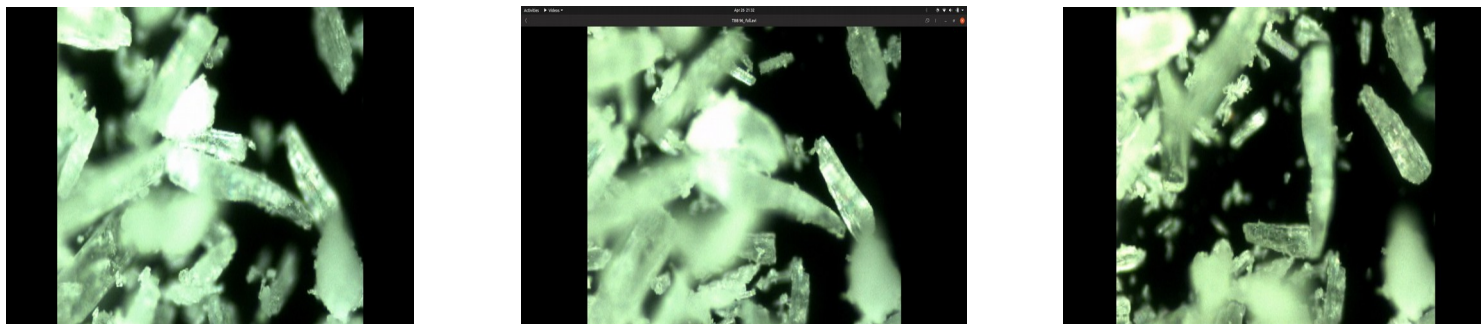
Slika 12 pokazuje isti proces grijanja i hlađenja na mikroskopu sa grijaćom pločom kao i kod čistog TBB i može se primjetiti ista ali manje očita situacija. Na prvoj slici imamo kristale smjese TBB i TCB s masenim udjelom TCB 1% pri sobnoj temperaturi, na drugoj slici su kristali iste smjese nakon faznog prijelaza pri grijanju i na trećoj pri hlađenju. Kristali su ponovno prošli kroz isti ciklus i ponovno su im se promijenili položaji zbog TO efekta tokom oba fazna prijelaza.

## TBB 98% - TCB 2%



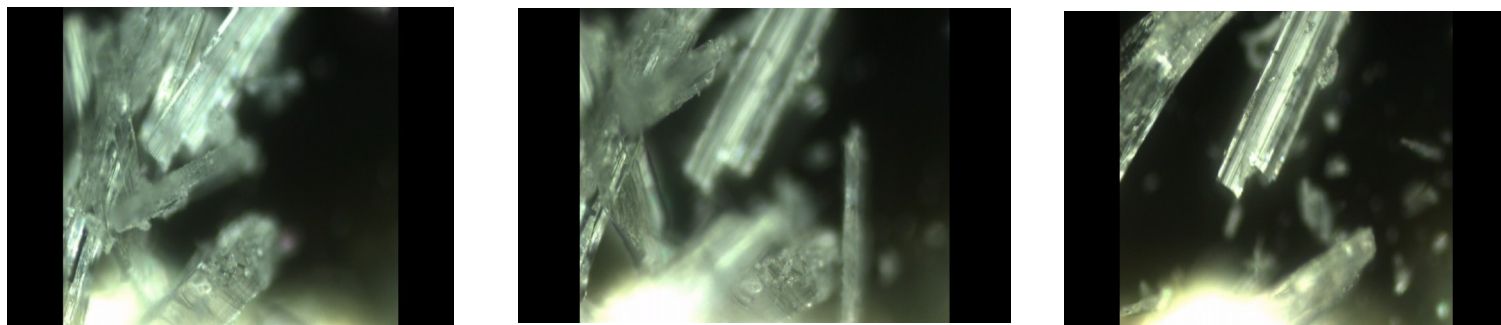
Slika 13. (a) kristali smjese TBB 98% - TCB 2% pri sobnoj temperaturi (b) kristali smjese TBB 92% - TCB 2% nakon faznog prijelaza pri grijanju (c) kristali smjese TBB 98% - TCB 2% nakon faznog prijelaza pri hlađenju

TBB 96% - TCB 4%



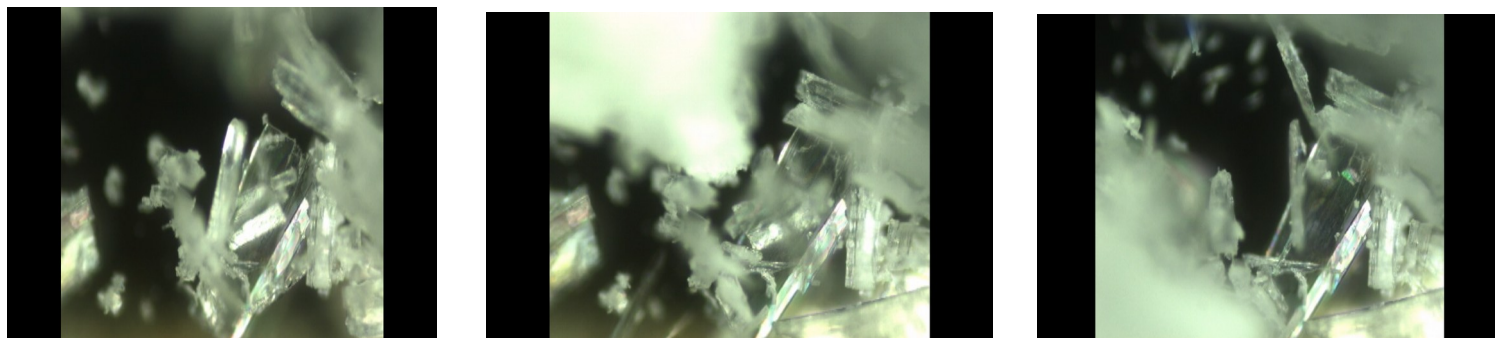
Slika 14. (a) kristali smjese TBB 96% - TCB 4% pri sobnoj temperaturi (b) kristali smjese TBB 96% - TCB 4% nakon faznog prijelaza pri grijanju (c) kristali smjese TBB 96% - TCB 4% nakon faznog prijelaza pri hlađenju

TBB 95% - TCB 5%



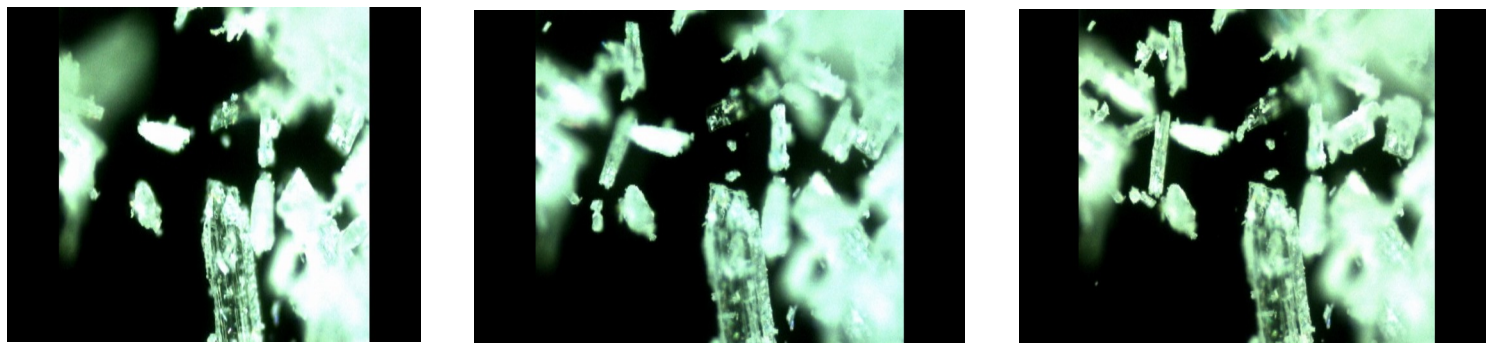
Slika 15. (a) kristali smjese TBB 95% - TCB 5% pri sobnoj temperaturi (b) kristali smjese TBB 95% - TCB 5% nakon faznog prijelaza pri grijanju (c) kristali smjese TBB 95% - TCB 5% nakon faznog prijelaza pri hlađenju

TBB 94% - TCB 6%



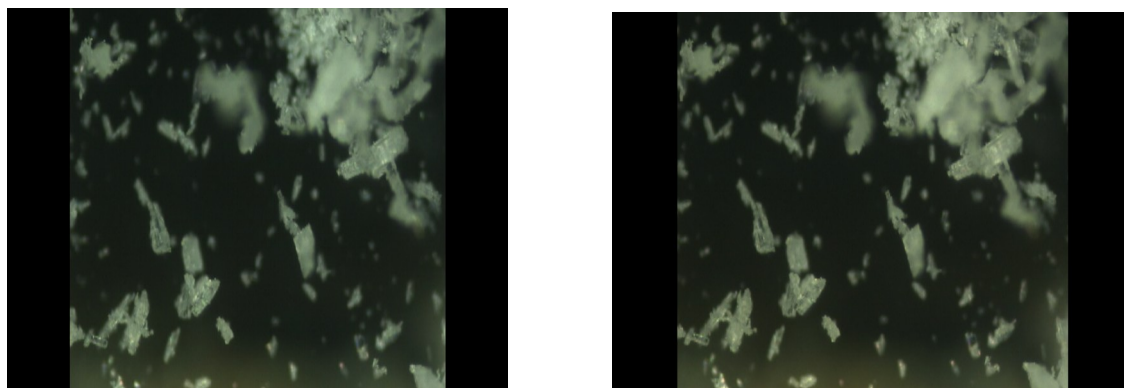
Slika 16. (a) kristali smjese TBB 94% - TCB 6% pri sobnoj temperaturi (b) kristali smjese TBB 94% - TCB 6% nakon faznog prijelaza pri grijanju (c) kristali smjese TBB 94% - TCB 6% nakon faznog prijelaza pri hlađenju

## TBB 92% - TCB 8%



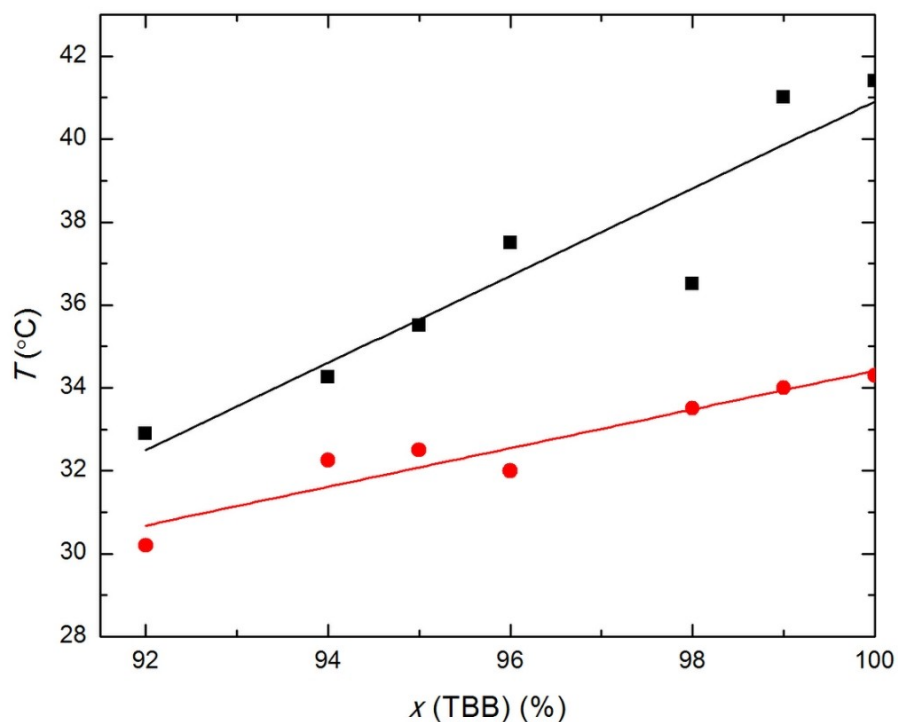
Slika 17. (a) kristali smjese TBB 92% - TCB 8% pri sobnoj temperaturi (b) kristali smjese TBB 92% - TCB 8% nakon faznog prijelaza pri grijanju (c) kristali smjese TBB 92% - TCB 8% nakon faznog prijelaza pri hlađenju

## TBB 88% - TCB 12%



Slika 18. (a) kristali smjese TBB 88% - TCB 12% pri grijanju (b) kristali smjese TBB 88% - TCB 12% pri hlađenju

Na svim slikama dosada moglo se vidjeti da se konfiguracija kristala promijenila zbog TS efekta pri faznom prijelazu osim na slici 19 kod udjela TBB 88% - TCB 12% kod koje se u gornjem desnom kutu pomaknuo samo jedan mali kristal što nije pokazatelj prisutnosti TO efekta. Na isti način promatrane su i ostale koncentracije iz tablice pri kojima raste koncentracija TCB, ali TS efekt nije uočen izuzev na jednom sitnom kristalu kao kod ove koncentracije.



Slika 19. graf linearne ovisnosti temperature TO efekta o koncentraciji

Sve koncentracije su promatrane pri atmosferskom tlaku i jedini parametar koji je mijenjan je temperatura na način koji je naveden prethodno u tekstu. Ono što je važno za istaknuti i od centralnog interesa za ovaj rad je to što se temperatura faznog prijelaza mijenjala kako je rasla koncentracija TCB u smjesi. To se na slikama 12 do 18 ne može vidjeti ali se vidi na slici 19.

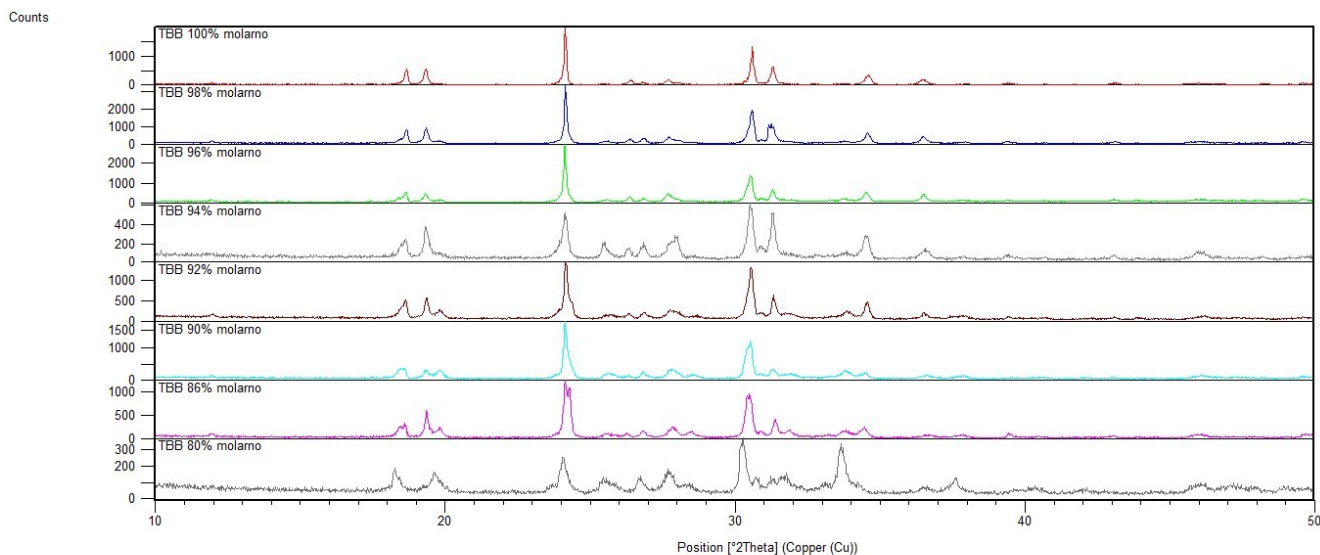
Na grafu se vide dva pravca i točke. Pravac i točke crne boje označavaju promjenu temperature TS efekta smjese TBB – TCB kako se povećava koncentracija TCB, tj. smanjuje koncentracija TBB u smjesi pri grijanju a crveni pravac i točke označavaju promjenu temperature TO efekta iste te smjese pri hlađenju. Eksperimentalne točke dobivene su usrednjivanjem temperatura budući da se promatranjem svake koncentracije na mikroskopu sa grijaćom pločom uočava interval temperature pri pojedinoj koncentraciji

u kojem se javlja TO efekt. To se događa zato što na mikroskopu sa grijaćom pločom nije moguće precizno kontrolirati uvjete. Glavna značajka je ta da se usrednjena temperatura pri kojoj se pojavljuje TO efekt gotovo linearno mijenja s povećanjem koncentracije TCB i to je potpuno novo svojstvo koje dosad nije primjećeno kod TO materijala. Još je važno istaknuti jedno svojstvo koje se može vidjeti na grafu a to je pojava temperaturne histereze koja se vidi upravo po tome što postoje dva pravca. Pravac je dobiven metodom najmanjih kvadrata. Očito je da se temperatura TO efekta i faznog prijelaza povećava s udjelom TCB. Razlika za uzorak s udjelom TCB 92% i čistog TCB iznosi više od 5 stupnjeva. To znači da je moguće „ugađanje” temperature faznog prijelaza u tom intervalu. Ovo otkriće je od iznimnog značenja jer je to prvi put da se temperatura TO prijelaza može definirati po volji (premda zasad u relativno malom intervalu). No ovo pokazuje u kojem smjeru trebaju ići daljnja istraživanja TO materijala s ciljem dobivanja materijala kojem se temperatura TO prijelaza može mijenjati.

#### 4.5 Analiza uzoraka metodom rendgenske difrakcije u polikristalu

Strukturalna svojstva različitih kristala molarnih koncentracija smjesa TBB – TCB mjerena su na difraktometru Philips PW1820, na Fizičkom odsjeku PMF-a u Laboratoriju za mikrostrukturalna istraživanja. Uzorci su snimani u Bragg-Bretano geometriji u kutnom intervalu  $2\theta$  10-50°, brzinom od 1° po koraku s korakom od 0.02°. Ovaj difraktometar opremljen je grafitnim monokromatorom a zračenje koje smo koristili u eksperimentu je bilo  $\text{CuK}\alpha$  (bakrena metoda) i istraživanje je rađeno na dva različita načina. U prvom načinu mjerenja povećavana je koncentracija TCB u smjesi TBB i TCB od TBB 100 % - TCB 0 % do TBB 80 % - TCB 20 % na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Kod drugog načina mjerenja isti uzorci snimani su prilikom grijanja od sobne temperature do 373 K (60°) i praćene su promjene kristalne strukture.

Pri prvom načinu istraživano je kako se mijenja kristalna struktura TBB na sobnoj temperaturi pri dodavanju određenog masenog postotka TCB navedenog u tablici koji su preračunati u molarne udjele kako bi se rezultati mogli usporediti sa onima iz faznog dijagrama iz slike 1.

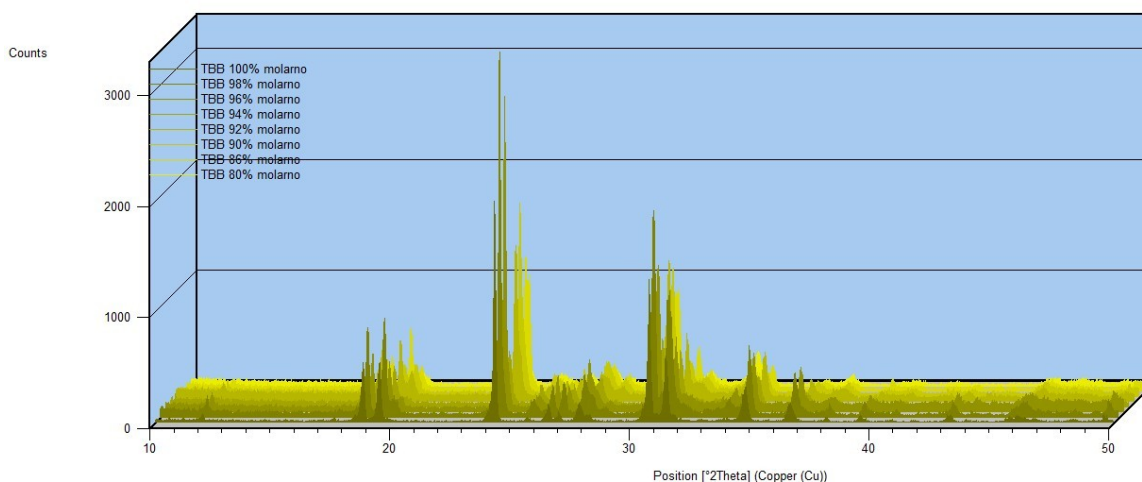


Slika 20. Difrakcijske slike uzoraka različitih koncentracija TBB – TCB na sobnoj temperaturi

Na slici 20 se mogu vidjeti intenziteti difrakcijskih maksimuma u ovisnosti o kutu za molarne koncentracije od TBB 100 % do TeBB 80 %. Možemo uočiti tri različite pojave, prva je pomicanje difrakcijskih maksimuma prema višem kutu kako raste koncentracija TCB. Druga je da se mijenjaju relativni intenziteti difrakcijskih maksimuma a treća je da „nestaju stari a nastaju novi” difrakcijski maksimumi. Sve tri pojave jasno pokazuju da se kristalna struktura TBB mijenja kako dodajemo TCB. Prema Braggovom zakonu pomicanje difrakcijskih maksimuma prema manjem difrakcijskom kutu upućuje na smanjenje brida jedinične ćelije.

Ono što se također treba istaknuti je to da se pri promjeni molarne koncentracije od 100 % TeBB do 86 % TeBB – 14 % TeCB vidi određeni trend u pomaku difrakcijskih maksimuma. To su koncentracije gdje postoji TS efekt. Kod koncentracije TeBB 80% - TeCB 20 %

vidimo da tog trenda više nema. To bi moglo implicirati da navedene strukturne promjene u kristalnoj rešetci doprinose TO efektu.

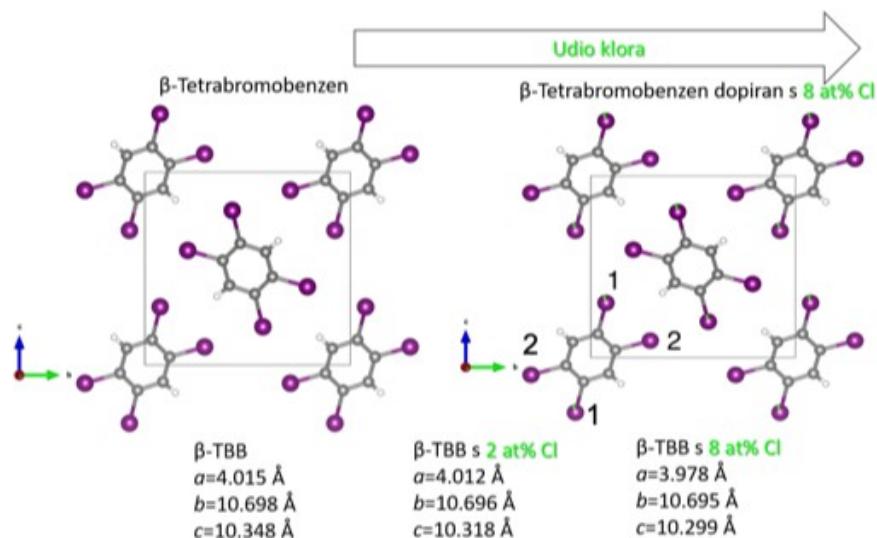


Slika 21. Prikaz relativnih intenziteta kristala kod različitih molarnih koncentracija TBB - TCB

Na slici 21 se može detaljnije uočiti razlike kod relativnih intenziteta kristala različitih koncentracija TBB i TCB koje se nisu mogle tako jasno uočiti na prethodnoj slici. Navedeni trend pomicanja difrakcijskih maksimuma se također može bolje primjetiti.

Da bi detaljno vidjeli što se događa sa strukturom uzoraka prilikom dodavanja za sve istraživane uzorke koji pokazuju termoodskočno ponašanje, smjese TBB i TCB udjelom  $x(\text{TCB}) = 0.02$  do  $x(\text{TCB}) = 0.08$  težinskih postotaka obavljena je detaljna strukturna analiza. U svrhu analize kristalne strukture korišten je računalni program Panalytical X'pert HighScore Plus te je obavljena Rietveldova analiza svih difrakcijskih slika. Svi uzorci pokazuju slične strukturne karakteristike koje su sljedeće: na sobnoj temperaturi svi kristaliziraju u  $\beta$  formi a zatim prilikom grijanja prelaze u formu  $\gamma$ . Temperatura faznog prijelaza mijenja se s udjelom TBB u smjesi i podudara se s temperaturom termoodskočnog efekta. Za smjesu s najvećim udjelom TBB,  $x(\text{TBB}) = 0.98$  temperatura

faznog prijelaza prilikom grijanja je cca. 35 °C, a i linearno se smanjuje do temperature cca. 30 °C. Iz toga je očito da do termoodskočnog efekta dolazi prilikom faznog prijelaza, što je opaženo kod svih do sad prijavljenih termoodskočnih materijala.



Slika 22. Promjena kristalne strukture od čistog  $\beta$ -tetrabromobenzena do smjese TBB s udjelom  $x(\text{TBC}) = 8\%$ . Udio ugrađenog klora na položaj 1 obojan je u zeleno.

Kao što je gore navedeno, svi uzorci kristaliziraju u  $\beta$  formi pri čemu dolazi do ugradnje atoma Cl u kristalnu rešetku TBB. Klor se u potpunosti ugrađuje u kristalnu rešetku, tako da se njegov udjel u istraživanim uzorcima mijenja od 2% do 8%, što je shematski prikazano na slici 22. Pri tome dolazi do promjene brida jedinične ćelije budući da je atom klora manji od atoma broma. Vrijednosti bridova jedinične ćelije za čisti TBB, te uzorke s 8% i 2% TCC prikazane su u tablici 3.

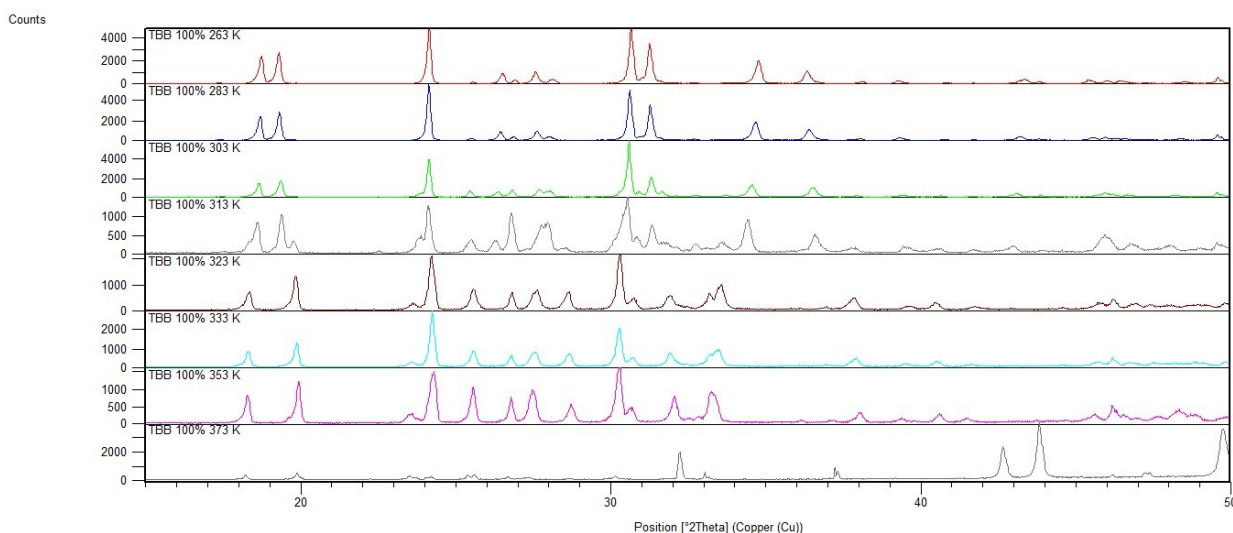
Tablica 3. Vrijednosti bridova jedinične ćelije za čisti TBB te uzorke s 8% i 2% klora

$x(\text{TCC})$ (%)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
0	4.015	10.698	10.348
2	4.012	10.696	10.318
8	3.978	10.695	10.299



Očito je da do najvećih promjena dolazi kod bridova *a* i *c*, a brid *b* ostaje gotovo nepromijenjen. Budući da u molekuli TBB postoje dva nezavisna položaja atoma broma (na slici označeni brojevima 1 i 2, može se zaključiti da se atom klora ugrađuje na položaj 1 (jer da se ugrađuje i na položaj 2 to bi se očitivalo u većoj promjeni brida *b*). Ugradnja je prikazana na slici 22 (zeleno obojano udio klora koji se ugradio na položaj 1).

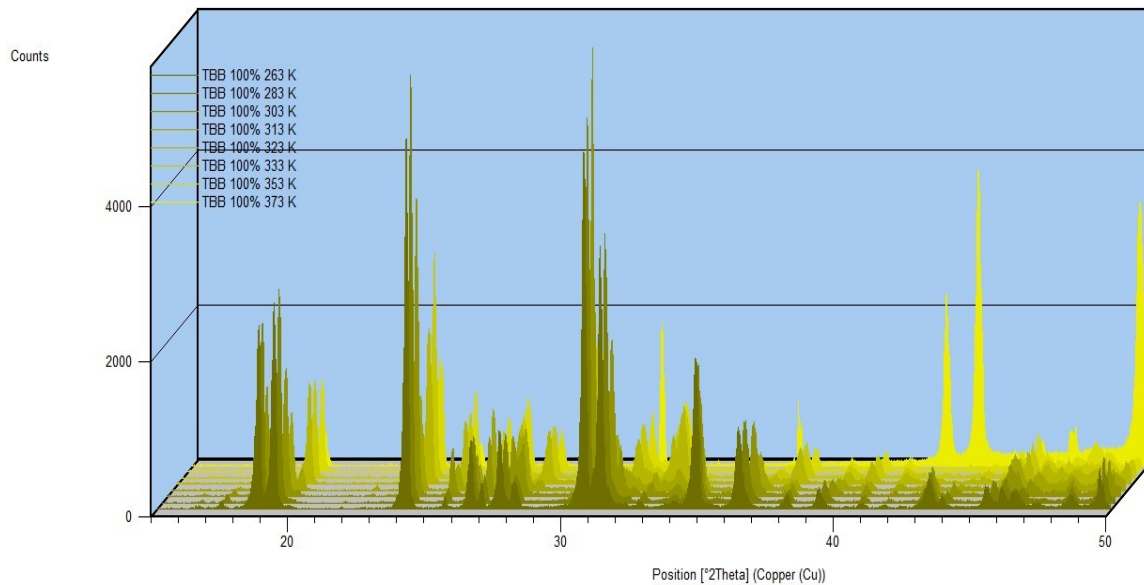
U drugom načinu istraživala se promjena strukture uzoraka prilikom grijanja u temperaturnom intervalu od 263 – 373 K da bi se pobliže utvrdila temperatura faznog prijelaza pa time i temperatura TO efekta.



Slika 23. difrakcijske slike uzoraka TBB 100% pri različitim temperaturama

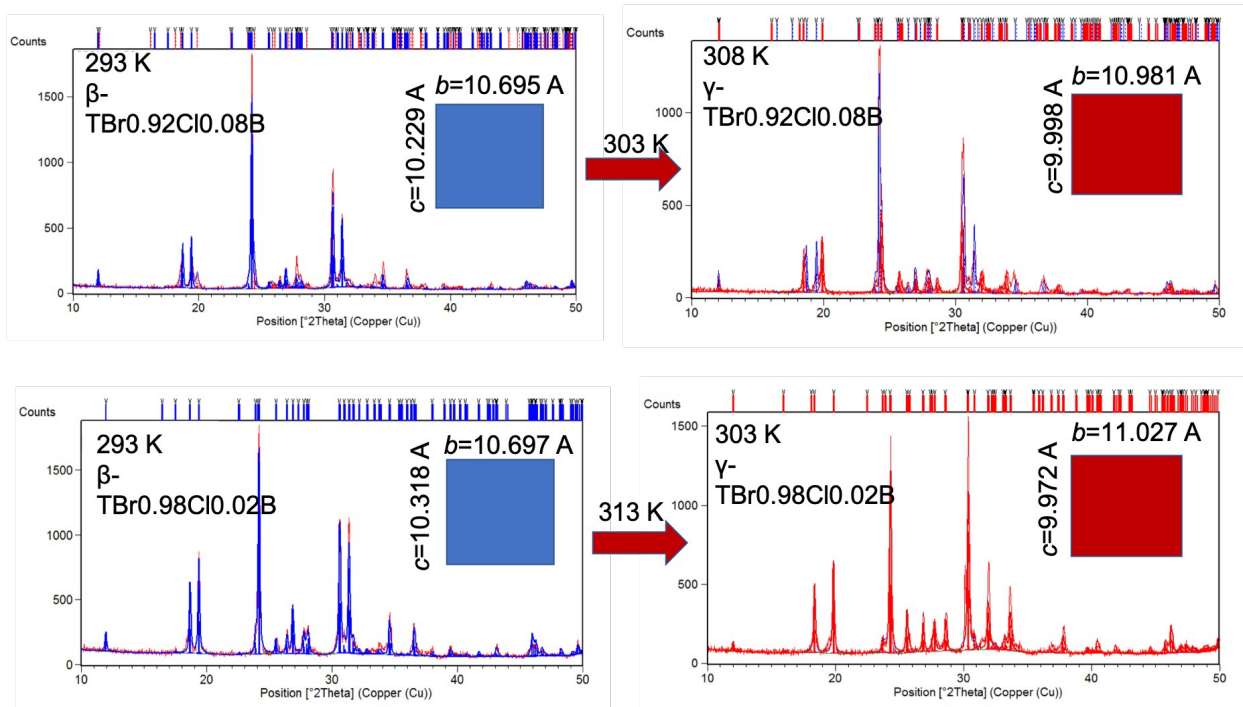
Prva slika prikazuje strukturu kristala TBB 100% pri različitim temperaturama kako bi se utvrdila temperatura faznog prijelaza i prema tome temperatura TO efekta. U temperaturnom području od 263 – 313 K vidi se pomicanje difrakcijskih maksimuma prema manjem difrakcijskom kutu što ponovno upućuje na povećanje brida jedinične ćelije. Budući da uzorak zagrijavamo to se može pripisati termičkoj ekspanziji. Od 313 – 353 K

vidimo da je prisutno ne samo pomicanje difrakcijskih maksimuma i da je ono puno veće, što upućuje na faznu transformaciju, već i njihovo nestajanje na području od  $30^\circ - 35^\circ$ . Na sljedećoj slici može se puno bolje promotriti navedenu promjenu difrakcijskih maksimuma.



Slika 24. 3D prikaz difrakcijskih slika uzoraka TBB 100% na temperaturnom intervalu od 263 – 373 K

Spominjana promjena gdje nestaju difrakcijski maksimumi kako se smanjuje difrakcijski kut na temperaturnom području od 323 – 353 K pripisuje se upravo faznom prijelazu TBB iz  $\beta+\gamma$  faze u  $\gamma$  fazu pri kojoj se događa TO efekt što se također poklapa sa faznim dijagramom iz tablice 1.



Slika 25. Rietveldova analiza uzoraka s udjelom  $x(\text{TCB}) = 0.08$  (gornji dio slike) i  $x(\text{TCB}) = 0.02$  (donji dio slike).

Na slici 25 prikazana je analiza uzoraka s udjelom  $x(\text{TCB}) = 0.08$  (gornji dio slike) i  $x(\text{TCB}) = 0.02$  (donji dio slike). Prikazane su difrakcijske snimke na sobnoj temperaturi koje pokazuju da uzorci kristaliziraju u formu  $\beta$ . Prilikom grijanja uzorci prolaze kroz fazni prijelaz i prelaze u formu  $\gamma$ . Forma  $\gamma$  pojavljuje se na temperaturi  $30\text{ }^\circ\text{C}$  za uzorak s udjelom  $x(\text{TCB}) = 0.02$  i  $35\text{ }^\circ\text{C}$  za uzorak s udjelom  $x(\text{TCB}) = 0.08$ . Svi mjereni uzorci (s udjelom TCB od 2% do 8%) pokazuju isto ponašanje a promjena temperature faznog prijelaza mijenja se linearno od  $30\text{ }^\circ\text{C}$  do  $35\text{ }^\circ\text{C}$ .

Kao i kod ostalih termoodskočnih materijala, do termoodskočnog skakanja dolazi prilikom fazne pretvorbe kada dolazi do nagle relaksacije termički izazvanih deformacija kristalne rešetke.

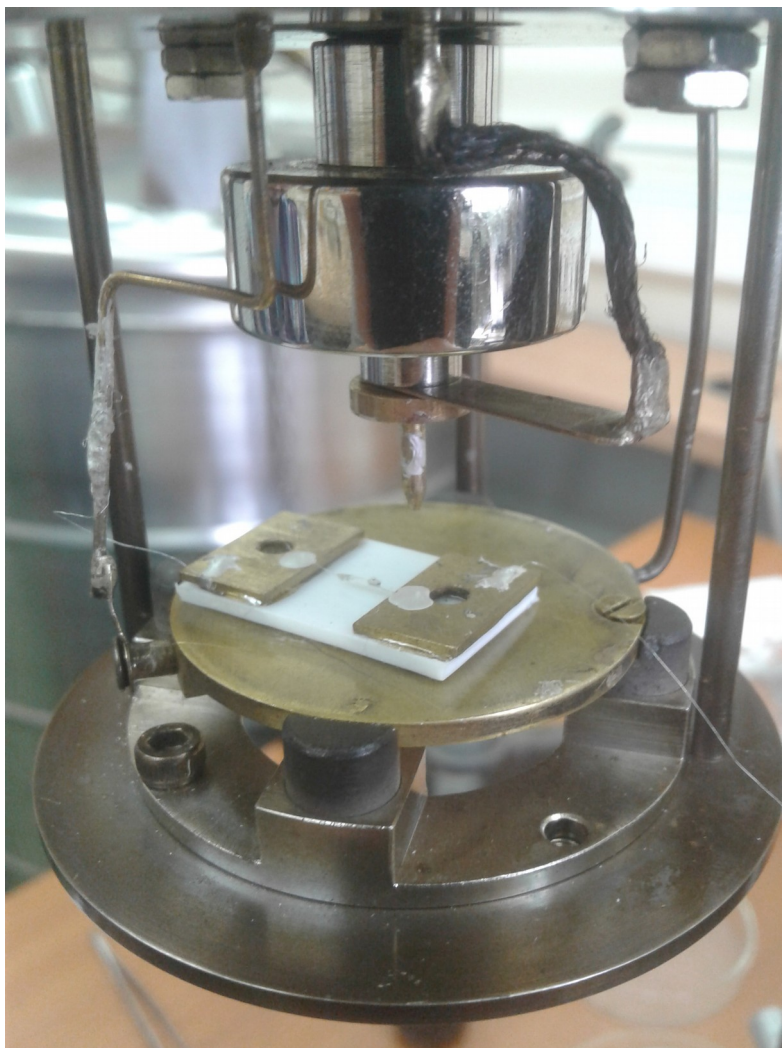
Prilikom fazne pretvorbe brid  $b$  se povećava a brid  $c$  se smanjuje što ukazuje na mogućnost postojanja negativne termičke ekspanzije u smjeru  $c$  što je karakteristika termoodskočnih materijala.

Očito je da dodavanje TCB stabilizira fazu  $\beta$  budući da se na sobnoj temperaturi uzorci sastoje od samo jedne čiste faze koja odgovara fazi  $\beta$  TBB. Povišenjem temperature dolazi do faznog prijelaza koji je ujedno termoodskočan. Ono što je jako bitno je da dodavanje TCB izaziva promjenu temperature faznog prijelaza (u ovisnosti o udjelu TCB) čime se otvaraju velike mogućnosti za primjenu termoodskočnog efekta u proizvodnji nanoprekidača, aktuatora ili raznih medicinskih uređaja budući da je moguće ugađati temperaturu faznog prijelaza.

#### 4.6 Analiza dielektričnih svojstava odabrane koncentracije TeBB 99 % - TCB

##### 1 %

Dielektrična svojstva proučavana su na eksperimentalnom uređaju za impedancijsku spektroskopiju (IS) - analizator impedancije (Novocontrol-Alpha AN) s visokotemperaturnom ćelijom čije je frekvencijsko područje: 1 mHz – 4 MHz, temperaturno područje: -100° C – 1100° C. Mjereni uzorak je monokristal s masenim udjelom TBB 99 % - TeCB 1 % čija je sinteza opisana u poglavlju Priprema uzorka. Kristal je spojen između dva kontakta zaljepljenih srebrnom pastom na uzorak. Od kontakta do uzorka provedena je platinasta žica koja je zaljepljena srebrnom pastom za kontakt na nosaču. Cijeli nosač vidi se na slici 26.



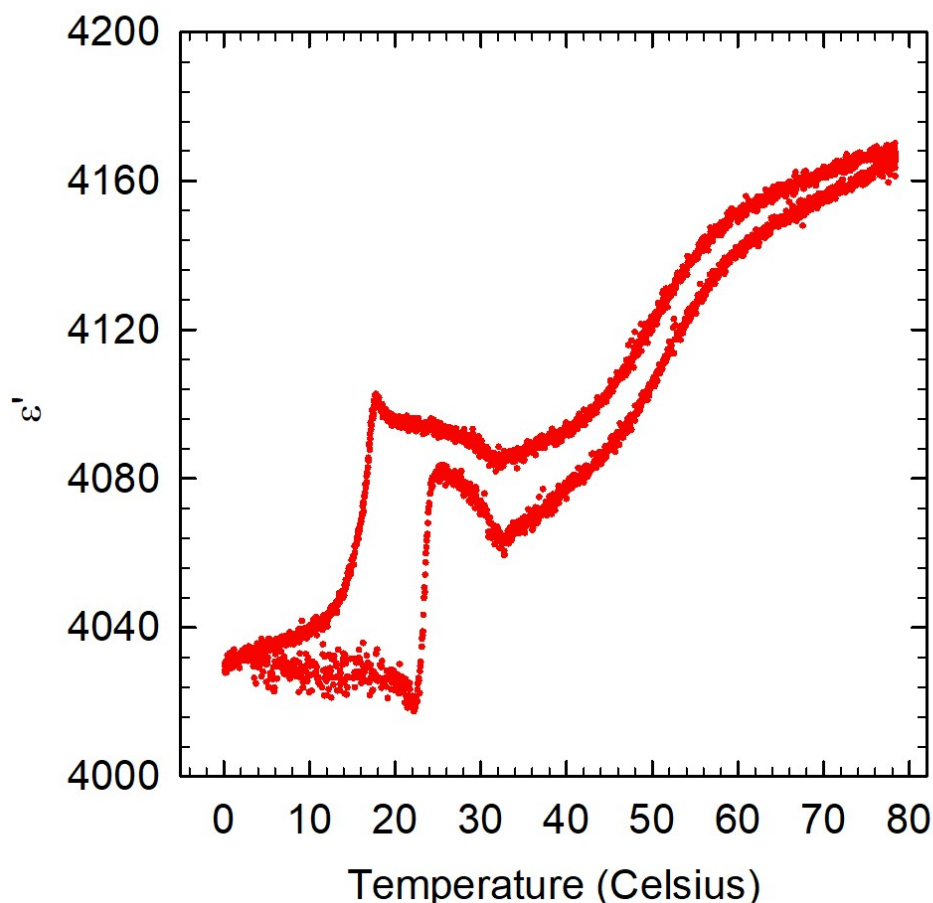
Slika 26. Nosač za mjerenje impedancije na koji je spojen uzorak monokristala masenog udjela TBB 99 % - TCB 1 %.

Mjerenja impedancije su rađena u dva režima gdje je prvi režim rada (temperaturni spektar) na odabranoj frekvenciji s kontinuiranom promjenom temperature a u drugom režimu rada (frekventni spektar) držimo temperaturu konstantnom a mijenjamo frekvenciju signala.

#### 4.6.1 Temperaturni spektar

Temperaturni spektar izmjeren je na dvije različite frekvencije, konkretno, 1 Hz i 100 Hz. Na slikama povezanim sa temperaturnim spektrom, prikazan je samo realni dio

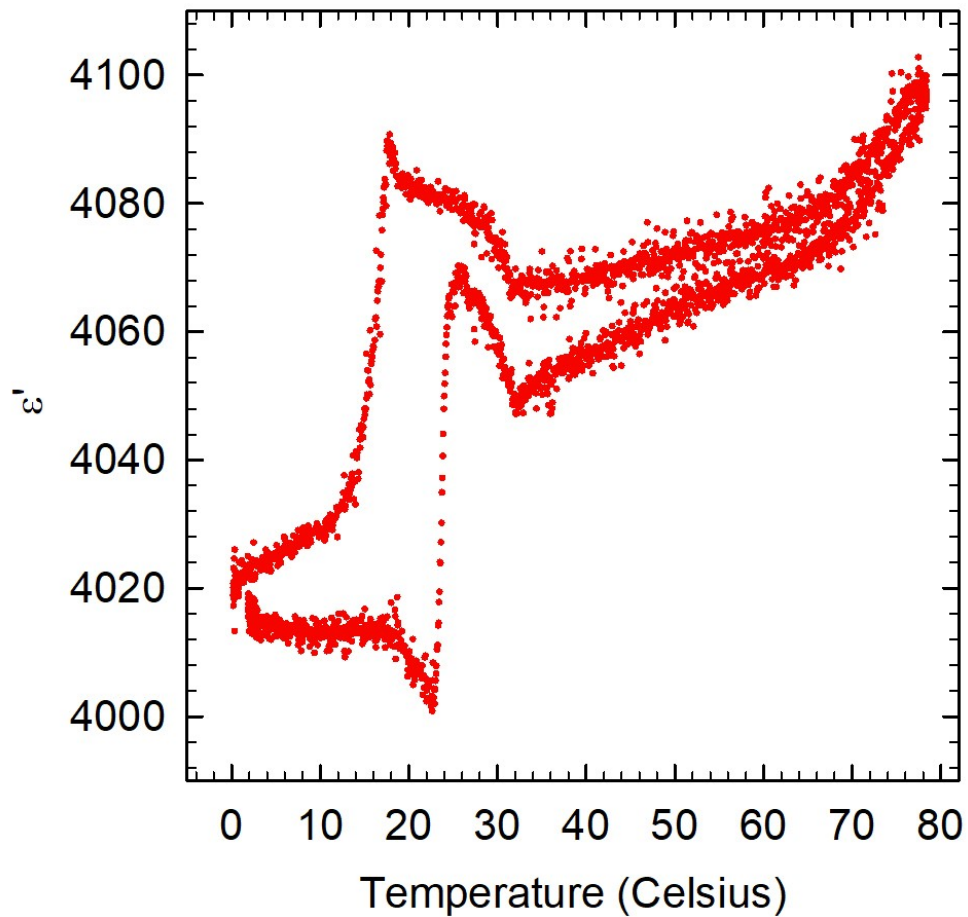
dielektrične funkcije zbog toga što najuvjerljivije prikazuje promjene dielektrične funkcije u ovisnosti o temperaturi. Prvo mjerenje odrađeno je sa frekvencijom 1 Hz u temperaturnom intervalu od 0° C do 80° C u grijanju i hlađenju. Na sljedećoj slici je prikazano mjerenje.



Slika 27. Realni dio dielektrične funkcije u ovisnosti o temperaturi smjese TBB 99% - TCB 1 % na  $f=1\text{Hz}$ .

Na slici 27. mogu se vidjeti dvije značajke, prva je histerični skok dielektrične funkcije a druga je promjena nagiba dielektrične funkcije. U području od 32 – 36° C odgovara faznom prijelazu iz  $\beta$  faze u  $\beta+\gamma$  fazu TeBB koje nam je poznato iz faznog dijagrama koji se nalazi na slici 1. Histereza u grijanju i hlađenju u području od 25 – 80° C odgovara faznom prijelazu iz  $\beta+\gamma$  faze TeBB u  $\gamma$  fazu. To ponašanje očekivano je budući da strukturni fazni prijelazi uzrokuju preraspodjele konstituenata jedinične ćelije te time utječu na dielektrična svojstva zadanog materijala. Da provjerimo stvrnost tog efekta i da provjerimo postoji li

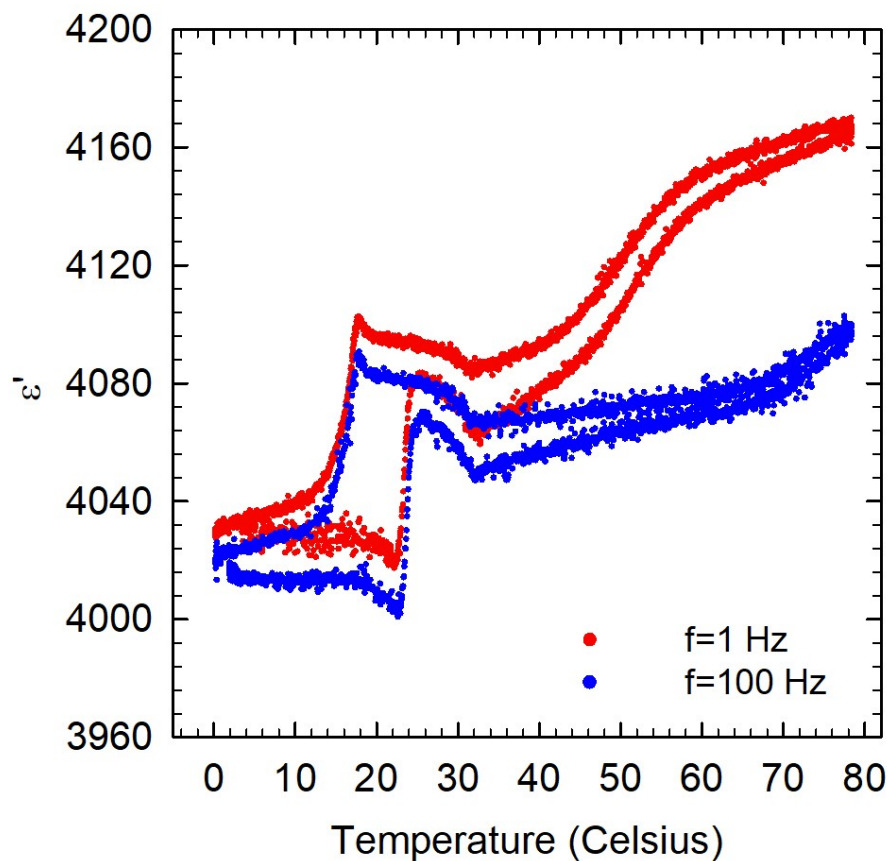
disperzija realnog dijela dielektrične funkcije mjerili smo na istom temperaturnom intervalu sa frekvencijom od 100 Hz.



Slika 28. realni dio dielektrične funkcije u ovisnosti o temperaturi smjese TeBB 99% - TeCB 1 % na  $f = 100$

Hz

Na slici 28 može se vidjeti da su značajke jednake kao na frekvenciji od 1 Hz, ali na temperaturama nakon faznog prijelaza  $\beta+\gamma$  faze TBB u  $\gamma$  fazu, funkcionalno ponašanje realnog dijela dielektrične funkcije izgleda drugačije od one na 1 Hz. To se može vidjeti na slici 31.



Slika 29. Usporedna slika temperaturnih ovisnosti dielektričnih funkcija pri  $f = 1$  Hz i  $f = 100$  Hz.

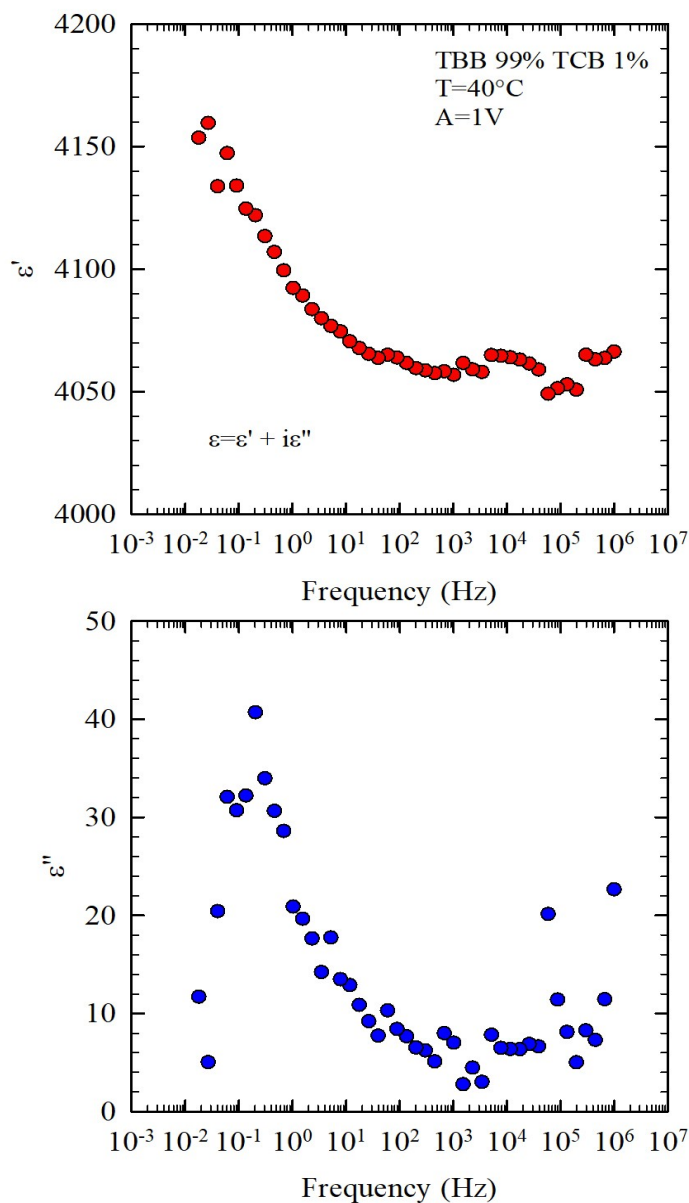
Disperzija realnog dijela dielektrične funkcije na temperaturi višoj od  $35^{\circ}$  C upućuje na postojanje relaksacijskog procesa u kristalnoj strukturi smjese TBB i TCB. S time u vidu, napravili smo mjerenja frekventnih spektara na diskretnim temperaturama iznad i ispod faznog prijelaza  $\beta+\gamma$  faze TBB u  $\gamma$  fazu.

#### 4.6.2 Frekventni spektar

Mjerenja frekventnih spektara rađena su nakon temperaturnih na istom kristalu na naponu od 1 V i u frekventnom području od 10 mHz do 1 MHz. Na slici 31 prikazani su odabrani

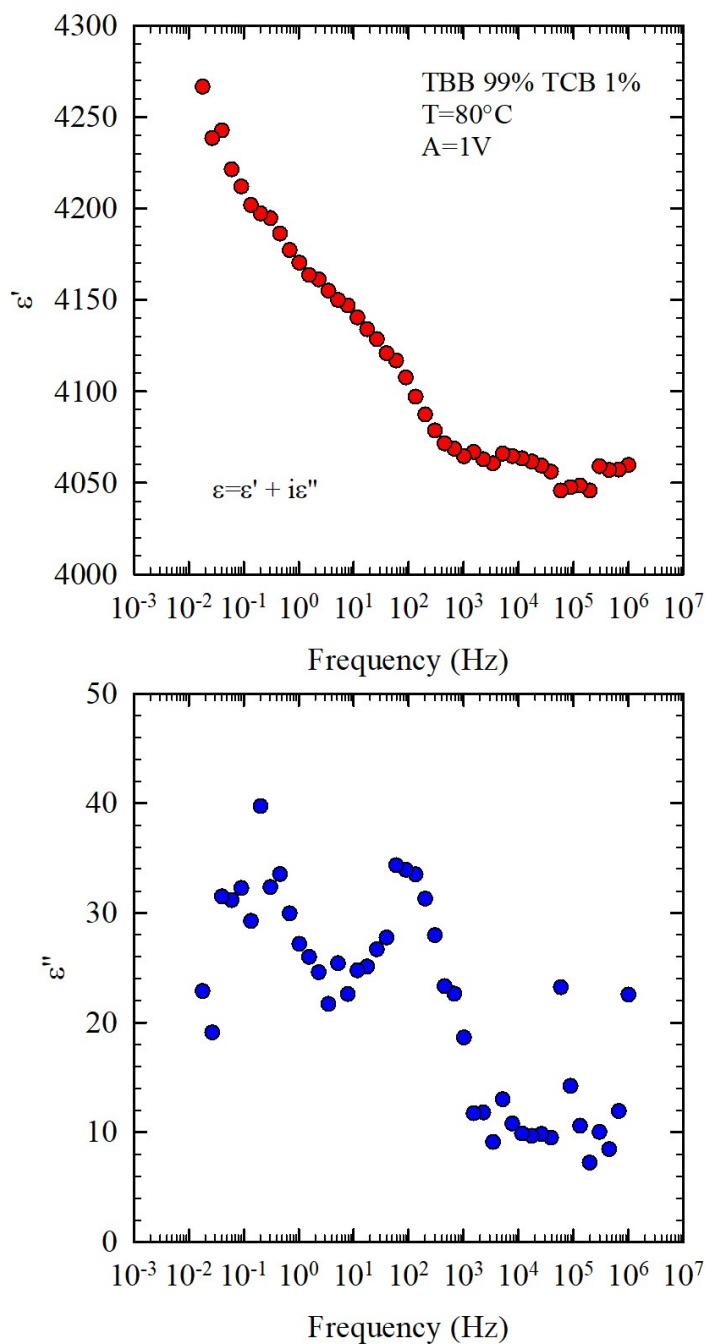


spektri realnih i imaginarnih dijelova dielektrične funkcije dobiveni relacijama opisanim u teorijskom uvodu.



Slika 30. (a) realni i (b) imaginarni dio frekventnog spektra dielektrične funkcije na  $T=40^\circ\text{C}$

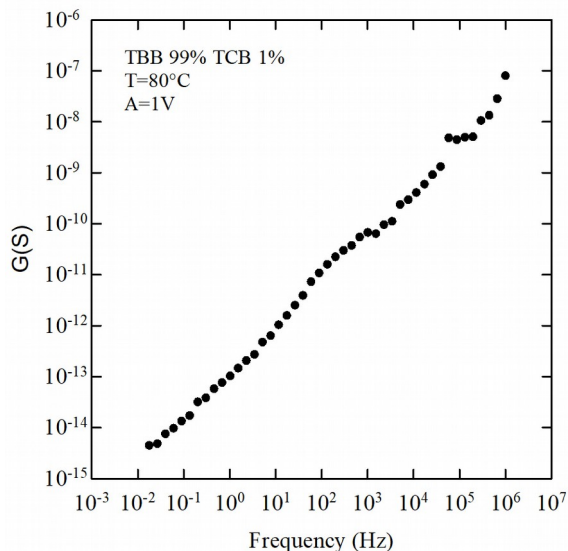
Na slici 30 vidi se da postoji disperzija dielektrične funkcije na frekventnom području od 10 mHz do 100 Hz. Na toj temperaturi ne nazire se zaravnjenje relaksacijskog procesa



Slika 31. (a) realni i (b) imaginarni dio frekventnog spektra dielektrične funkcije na T=80° C

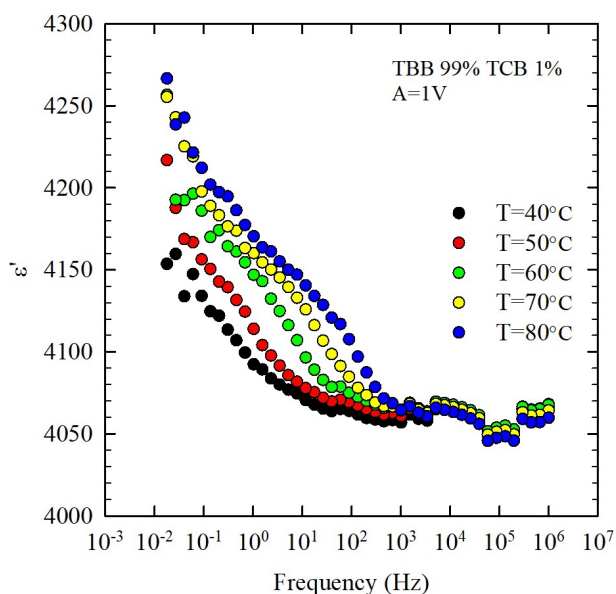
Na ovoj temperaturi se također ne nazire zaravnjenje relaksacijskog procesa, ali u imaginarnom dijelu dielektrične funkcije postoje naznake drugog relaksacijskog procesa u frekventnom području od 10 mHz do 10 Hz. Zbog toga što u jednadžbu za računanje imaginarne komponente dielektrične funkcije ulazi istosmjerna vrijednost realnog dijela admitancije, čija vrijednost nije dostignuta na mjerenim frekvencijama, teško je sa

sigurnošću reći da li je drugi relaksacijski proces intrinzičan kristalu ili je ekztrinčan efekt koji je nastao prilikom računanja. Na sljedećoj slici nalazi se spekatar realnog dijela admitancije.



Slika 32. Realni dio admitancije u ovisnosti o temperaturi

Na slici 32 se vidi da se ne može sa sigurnošću ekstrapolirati vrijednost impedancije u režimu istosmjerne struje. Na slici 33 nalaze se realni dijelovi dielektrične funkcije na svim mjerenim temperaturama.



Slika 33. Frekvntni spektri realnog dijela dielektrične funkcije na temperaturama od 40° C do 80° C.

Trenutna mjerenja ne mogu se primjeniti na neki fenomenološki model relaksacijskog procesa, no krivulje na slici (sa obadvije temperaturne histereze) izgledom upućuju da relaksacijski proces potencijalno nastaje nakon faznog prijelaza  $\beta+\gamma$  faze TBB u  $\gamma$  fazu.

## **6. Zaključak**

U ovom radu proučavan je TO efekt kod kristala različitih smjesa TBB – TCB, od čistog spoja TBB do smjese masenog udjela TBB – TCB 50 % primjenjujući eksperimentalne metode mikroskopije sa grijaćom podlogom, rendgenske difrakcije na polikristalu i impedancijskom spektroskopijom. Metoda mikroskopije sa grijaćom podlogom potvrdila je TO efekt do masene koncentracije TCB od 8% a mjerenjem rendgenskom difrakcijom u polikristalu utvrdila se ne samo promjena faze, već i promjena strukture. Rietveldovom metodom utvrđeno je da se atomi klora ugrađuju na mjesto atoma broma i da je TO efekt popraćen negativnom termičkom ekspanzijom.

Mjerenja dielektričnih svojstava potvrdila su fazne prijelaze kristala TBB i TCB. Iako ti fazni prijelazi uzrokuju male promjene u kristalnoj ćeliji, dielektrični odziv je osjetljiv je i na najmanje promjene u distribuciji dipolnih momenata te je time dobar alat za proučavanje faznih prijelaza kod ovakvih vrsta materijala. Ista mjerenja također ukazuju na relaksacijski proces na temperaturama većim od 35 C°.

Ugađanje TO efekta veliki je korak ne samo u znanstvenoj domeni već i industrijskoj jer otvara vrata za nova istraživanja i primjene stoga je detaljna studija rendgenske difrakcije, dielektrične spektroskopije i polarizacijskih mjerenja u planu za razjašnjavanje i opisivanje mehanizima.

## **7. Zahvale**

Prvenstveno bih se zahvalio svom mentoru, doc. dr. sc. Željku Skoki, ne samo na njegovom stručnom vodstvu nego što je bio strpljiv i pomagao mi tokom izrade ovog rada i što mi je cijelo iskustvo bilo prvenstveno zadovoljstvo a zatim obaveza.

Također se moram zahvaliti i Teodoru Klaseru što mu nije bilo teško ponoviti nešto i više puta ako nije jednom bilo dovoljno.

Moram se zahvaliti i Željku Rapljenoviću što me u nekim situacijama „vukao za ruku“.

Ne smijem izostaviti ni Nenada Mijića koji me također bodrio i provjeravao da to što znam stvarno znam.

Zahvaljujem se Antoniji Šimić za konstantne pozitivne emocije.

Zahvaljujem se Goranu Simatoviću na bodrenju, raspravama i odgovorima na sva moja pitanja.

Zahvaljujem i svima koji su neizravno sudjelovali u izradi ovog rada pa makar mi samo stavili „bubu u uho“.

Ukoliko sam nekoga izostavio, uvjeravam vas da je to zbog neispavanosti a ne zle namjere.

Konačno, moram se zahvaliti i svojoj majci, Marici Mahovlić. Mislim da ne moram pisati zašto.

## **8. Literatura**

- [1] M. C. Etter and A. R. Siedle, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 641.
- [2] <https://www.britannica.com/science/polymorphism-crystals>
- [3] Matečić Mušanić, Sanja; Sućeska, Muhamed; Rajić Linarić, Maša; Dasović Peljušić, Ana Identifikacija kristalnih faza u kakao maslacu, pri različitim temperaturama kristalizacije
- [4] J. Gigg, R. Gigg, S. Payne and R. Conant, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1987, 2411.
- [5] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth and M. Kertesz, Science, 1999, 284, 1340.
- [6] Sahoo S. C., Panda M. K., Nath N. K. & Naumov P. Biomimetic crystalline actuators: structure–kinematic aspects of the self-actuation and motility of thermosalient crystals. J. Am. Chem. Soc. 135, 12241–12251 (2013).
- [7] M. C. Etter and A. R. Siedle, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 641.
- [8] H. F. Lieberman, R. J. Davey and D. M. T. Newsham, Chem. Mater., 2000, 12, 490.
- [9] Skoko Ž., Zamir S., Naumov P., Bernstein J., The Thermosalient Phenomenon. “Jumping Crystals” and Crystal Chemistry of the Anticholinergic Agent Oxitropium Bromide, J. Am. Chem. Soc. 132, 14191 – 14202, (2010).
- [10] Davey R.J., Maginn D.J., Andrews S.J., Black S.N., Buckley A.M., Cottier D., Dempsey P., Plowman R., Rout J.E., Stanley D.R., Taylor A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 242, 79, (1994)

- [11] Mondieig, D., Housty, J. R., Haget, Y., Cuevas-Diarte, M. A., & Oonk, H. A. J. (1991). The system 1,2,4,5-tetrachlorobenzene + 1,2,4,5-tetrabromobenzene. part I. Experimental phase diagram (93-460 K). *Thermochimica Acta*, 177, 169–186.
- [12] Griffiths, David (2004.). *Introduction to electrodynamics* (4th edition). Addison-Wesley. ISBN 0-321-85656-2.
- [13] Luka Vanjur, Diplomski rad, Dielektrična spektroskopija nanoporoznih materijala, Zagreb, 2017.
- [14] Yoshio Waseda, Kozo Shinoda, Eiichiro Matsubara, *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*
- [15] H. M. Rietveld, *J Appl. Cryst.* 2, 1969, 65-71
- [16] X'Pert HighScore Plus Program, version 2.1., PANalytical Almelo, The Netherlands, 2004.
- [17] Rodriguez-Carvajal J., FULLPROF, Reference Guide, V 3.5. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France, (1977).
- [18] Larson A.C., Von Dreele R.B., *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, (2000).
- [19] Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A., Polidori G., Rizzi R., *J. Appl. Cryst.* 32, 339 – 340, (1999).
- [20] Tomislav Ivek, Dissertation, Charge orderings in strongly correlated systems, Zagreb, 2011.



## **i. Sažetak na hrvatskom jeziku**

Oskar Stepančić

Kristali u pokretu: ugađanje temperature termoodskočnog efekta i dielektrična svojstva sustava tetrabromobenzen - tetraklorobenzen

Moj rad temelji se na istraživanju termoodskočnog efekta i dielektričnih svojstava u sustavu tetrabromobenzen – tetraklorobenzen. Dani su kvantitativni zaključci o linearnosti temperature termoodskočnog efekta o promjeni koncentracije kao i o samoj strukturi sustava te njegovim dielektričnim svojstvima. Utvrđeno je postojanje negativne termičke ekspanzije kao i ostvarivanje mogućnosti ugađanja temperature termoodskočnog efekta.

Ključne riječi: Termoodskočni efekt, Kristalografija, Fazni prijelaz, Dielektrična spektroskopija, Negativna termička ekspanzija

## **ii. Summary**

Oskar Stepančić

Crystals in motion: temperature tuning of thermosalient effect and the dielectric properties of tetrabromobenzene – tetrachlorobenzene system

My paper is focused on research of thermosalient phenomenon and the dielectric properties of the system tetrabromobenzene – tetrachlorobenzene. Quantitative conclusions about the linear behaviour of the temperature of thermosalient phenomenon with respect to the change in concentration as about the structure of the system itself are given. The existence of negative thermal expansion was determined as well as the ability to tune the temperature of the thermosalient effect.

Keywords: Thermosalient phenomenon, Crystallography, Structural phase transition, Dielectric spectroscopy, Negative thermal expansion