

ЭПР И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СОЕДИНЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ—ЙОД

А. А. САМУЭЛЯН, Э. Г. ШАРОЯН

Исследованы спектры ЭПР, комплексная диэлектрическая проницаемость и электропроводность образцов фталоцианина меди с йодом, полученных при диффузии йода в поликристаллические образцы β -CuPc при температурах $113 \div 220^\circ\text{C}$. Полученные в интервале $145 \div 180^\circ\text{C}$ образцы хотя и аморфны, но обладают аномально высокими положительными значениями $\epsilon' (\epsilon'_{152.6} \sim 150)$. Диэлектрическая проницаемость, форма спектров ЭПР, а также резкое увеличение электропроводности (в 10^4 — 10^5 раз) интерпретированы на основе модели квазиодномерной структуры, имеющей только ближний порядок.

Введение

В последние 10 лет интенсивно исследуются структурные и физические характеристики квазиодномерных систем, проявляющих одномерное металлическое поведение и другие интересные свойства [1, 2]. Один из новых классов систем с одномерной анизотропией образуют соединения различных фталоцианинов с йодом. В работе [3] получены игольчатые монокристаллы фталоцианина никеля с йодом $NiPcI_{1.0}$, проявляющие металлическую проводимость вдоль оси b (совпадающей с осью иглы) при температурах выше 90 K . Диффузии молекулярного йода в моно- и поликристаллические образцы диамагнитных и парамагнитных фталоцианинов и изучению структурных и магнитных свойств образующихся при этом соединений посвящены работы [4—6]. В работе [6] нами исследованы аморфные образцы фталоцианина меди с йодом, полученные при диффузии молекулярного йода в поликристаллические образцы β -CuPc при температурах $50 \div 100^\circ\text{C}$.

В настоящей работе исследуются образцы фталоцианина меди с йодом, полученные при диффузии йода в поликристаллический β -CuPc при температурах $113 \div 220^\circ\text{C}$ (113°C есть точка плавления йода при нормальном давлении). Измерения комплексной диэлектрической проницаемости, ЭПР и электропроводности указывают на очень интересные особенности соединений, полученных при температурах $145 \div 180^\circ\text{C}$. Обсуждаются природа и физические свойства исследованных образцов.

Методика эксперимента

CuPc был синтезирован по Линстеду [7] и очищен двойной возгонкой в вакууме. Его оптические и ИК спектры полностью совпадали с литературными данными [8, 9]. Образцы для измерений готовились помещением смеси поликристаллических β -CuPc и I_2 в тонкую стеклянную ам-

пулу, которая после откачки из нее воздуха до 10^{-3} Торр запаивалась и выдерживалась при определенной температуре в интервале $113 \div 220^\circ\text{C}$ в течение не менее получаса. Это время превышает время полной диффузии I_2 в мелкокристаллические образцы $\beta\text{-CuPc}$ при $T = 100^\circ\text{C}$ ($\tau = 20$ мин) [6]. О диффузии йода в CuPc можно было судить по изменению формы спектров ЭПР [6]. Для определения минимального количества йода, необходимого для комплексообразования со всеми молекулами CuPc , была изучена зависимость параметра асимметрии A ($A = (h_1 - h_2)/(h_1 + h_2)$, h_1 и h_2 — максимальные амплитуды производной поглощения) от соотношения $\alpha = m_{I_2}/m_{\text{CuPc}}$ навесок йода и CuPc . При изменении α от 0 до 2 характерная для поликристалла с аксиальной симметрией форма спектра ЭПР с $A = 0,3$ (спектр а на рис. 1) плавно переходит в почти симметричную форму с $A = 0,03$, характерную для комплексов $[\text{CuPc-йод}]$ (спектр б на рис. 1), полученных при $T \leq 100^\circ\text{C}$ [6]. Эта форма спектров не меняется до температур $\sim 145^\circ\text{C}$. Не меняется она и при дальнейшем увеличении α . Приводимые ниже результаты относятся к образцам с $\alpha = 2$.

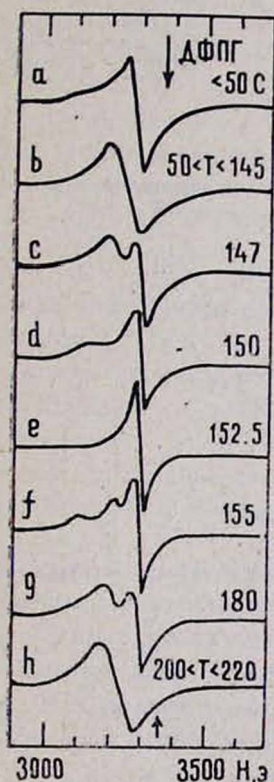


Рис. 1. Формы спектров ЭПР комплекса $[\text{CuPc-йод}]$ в зависимости от температуры.

Спектры ЭПР записывались на радиоспектрометрах РЭ-1301 и типа РЭ-1306 ($\lambda = 3,2$ см), рентгеновские дифрактограммы — на УРС-60 ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,1542$ нм). Комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ измерялась методом, аналогичным использованному в [10], в волноводе со стоячей волной; были использованы клистрон К-54 и измерительная линия Р2-21. Тонкая стеклянная ампула ($d = 0,1$ см) с исследуемым веществом устанавливалась перпендикулярно широкой стенке волновода по

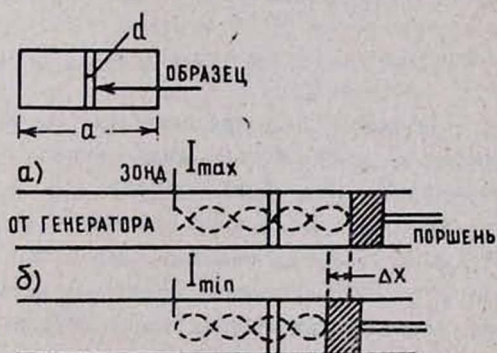


Рис. 2. Схема для измерения комплексной диэлектрической проницаемости: а) в отсутствие образца (пустая ампула); б) при наличии образца.

центральной линии (рис. 2), что эквивалентно подключению в этой точке шунта с комплексной проводимостью $Y = G + jB$. Измерение шумирую-

щих проводимостей B и G производилось при помощи неподвижного зонда, расположенного на расстоянии, равном нечетному числу четвертей длин волн, т. е. на расстоянии $L = (2k + 1) \lambda_B / 4$ от образца (λ_B — длина волны в волновом, равная 4,74 см). Активная часть шунтирующей проводимости G определялась при квадратичной характеристике детектора зонда из выражения $G = 1 / \sqrt{I_{\max} / I_{\min}} - 1$, где $I_{\max}$ — максимальное значение тока индикаторного прибора, регистрируемое при перемещении поршня в отсутствие образца, $I_{\min}$ — минимальное значение тока, получаемое при передвижении поршня при наличии образца. Реактивная часть есть $B = \operatorname{tg} \left(\frac{2\pi}{\lambda_B} \Delta x \right)$, где Δx — смещение поршня, фиксирующее положения минимумов токов с образцом и без него.

Далее вычисляются

$$u = 2 \sum_{n=3, 5, 7, \dots} \left[\frac{1}{\sqrt{n^2 + \left(\frac{2a}{\lambda_0} \right)^2}} - \frac{1}{n} \right] - 1,75 + \ln \frac{4a}{\pi d} + 2 \frac{\lambda_B}{a} \frac{B}{B^2 + G^2}$$

и

$$v = 2 \frac{\lambda_B}{a} \frac{G}{B^2 + G^2},$$

после чего определяются реальная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости образца:

$$\epsilon' = 1 + \left[2 \left(\frac{\lambda_0}{\pi d} \right)^2 + 0,5 \right] \frac{u}{u^2 + v^2},$$

$$\epsilon'' = \left[2 \left(\frac{\lambda_0}{\pi d} \right)^2 + 0,5 \right] \frac{v}{u^2 + v^2},$$

где λ_0 — длина волны в свободном пространстве.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 3 представлены основные результаты: спектры ЭПР и значения комплексной диэлектрической проницаемости, полученные в X-диапазоне. На обоих рисунках значения T относятся к температуре получения образцов, а сами спектры ϵ' и ϵ'' измерены при комнатной температуре. Приведенные значения ϵ' и ϵ'' и формы сигналов ЭПР в области 145–180°C устанавливались за времена 30–60 мин и необратимо сохранялись при понижении температуры.

Спектр a на рис. 1 относится к поликристаллическому β -CuPc (находящийся в образце в смеси со фталоцианином кристаллический йод не дает спектра ЭПР). Начиная с 50°C происходит диффузия йода в CuPc и образуется комплекс [CuPc-йод] [6], характеризующийся спектром b вплоть до $T = 145^\circ\text{C}$. Линия симметрична, лоренцевой формы с $g = 2,057$ и $\Delta H = 85$ э и обусловлена молекулярным ионом [CuPc]⁺ в триплетном состоянии: один из неспаренных спинов делокализован по фталоцианино-

вому кольцу, а второй связан с $3d^9$ конфигурацией Cu (II) [6]. Как видно из рис. 3, в области $25 \div 145^\circ\text{C}$ изменение значений диэлектрической проницаемости не происходит (наблюдается лишь незначительное монотонное увеличение ϵ' с температурой).

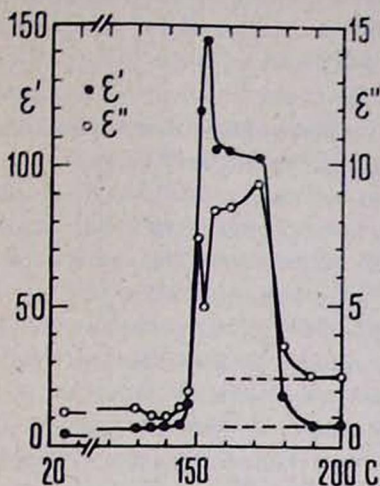


Рис. 3.

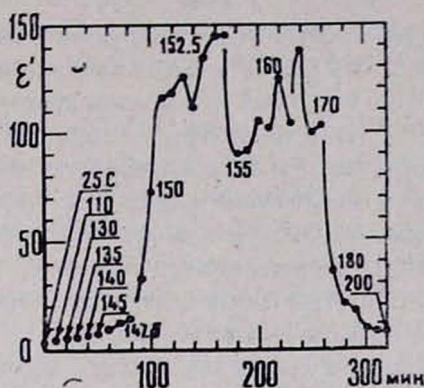


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимость реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости комплекса $[\text{CuPc-йод}]$ от температуры.

Рис. 4. Кинетические кривые ϵ' при различных температурах.

Начиная с 145°C происходит резкое, сопровождающееся значительным понижением добротности резонатора ЭПР-спектрометра, изменение как в спектрах ЭПР (спектры c, d), так и в значениях ϵ' и ϵ'' . Последние быстро возрастают, и при $152,5^\circ\text{C}$ ϵ' достигает своего наибольшего значения ~ 150 ; при этом прежняя линия ЭПР с $g = 2,057$ и $\Delta H = 85$ э исчезает и появляется новая линия с $g = 2,032$ и $\Delta H = 25$ э (рис. 1е). При дальнейшем повышении температуры вид спектров ЭПР продолжает меняться: в интервале $152,5 \div 160^\circ\text{C}$ накладывается аксиально-симметричная линия ЭПР с $g_{\parallel} = 2,13$, $g_{\perp} = 2,035$ и $A = 0,55$, а в области $180 \div 200^\circ\text{C}$ появляется (теперь в обратном порядке) прежний широкий сигнал поглощения с $g = 2,057$ и $\Delta H = 85$ э (спектр g , соответствующий аналогичному спектру c). При $T > 200^\circ\text{C}$ значения ϵ падают до «нормальных», а добротность резонатора спектрометра ЭПР восстанавливается до прежнего высокого уровня, при этом записывается сигнал с $g = 2,057$ и $\Delta H = 85$ э (спектр h , аналогичный b). Фактически все характерные формы спектров ЭПР CuPc с йодом в исследуемом интервале температур могут быть представлены в виде композиции трех сигналов, приведенных в таблице.

На рис. 4 отражена кинетика происходящих с веществом изменений: значения диэлектрической проницаемости ϵ' при каждой температуре измерялись несколько раз с интервалом в 10 минут. Видно, что окончательные значения ϵ' (и соответственно форма спектров ЭПР) при фиксирован-

Таблица

	Интервал температур, °C	ϵ'	ϵ''	ΔH , э	A
I	50 ÷ 150, 180 ÷ 220	$2,057 \pm 0,005$		85	$0,03 \pm 0,01$
II	145 ÷ 200	$2,032 \pm 0,005$		25	0
III	152,5 ÷ 160	$2,130 \pm 0,005$	$2,035 \pm 0,005$		$0,55 \pm 0,02$

ной температуре в области аномального поведения физических характеристик ($145 \div 180^\circ\text{C}$) устанавливались за времена от 30 до 60 минут.

При обратном уменьшении температуры начиная с 220°C как значений ϵ' и ϵ'' , так и параметры спектров ЭПР не претерпевали существенных изменений вплоть до комнатной температуры, иными словами, обратимость физических явлений в области $145 \div 220^\circ\text{C}$ не наблюдалась. Повторный нагрев того же образца до 220°C также уже не вызывал изменения физических характеристик вещества. Обратимость можно было получить, если при первой температурной обработке нагревать вещество не выше $152,5^\circ\text{C}$. Если нагревать образец до более высокой температуры, то при охлаждении сохранялись постоянными те значения измеряемых величин, которые были получены при наибольшей достигнутой для данного образца температуре. Частично обратимое поведение (очевидно за счет неполного протекания физических процессов) наблюдалось при быстром нагревании и охлаждении вещества (быстрее 2 град/мин).

Одним из характерных свойств квазиодномерных проводящих систем, к которым принадлежат и монокристаллы фталоцианинов с йодом [3], являются очень большие положительные значения диэлектрической постоянной как в высокотемпературной, проводящей фазе, так и в диэлектрической ($\epsilon' \sim 10^2 - 10^4$) фазе [10—12]. Для объяснения этого явления привлекаются различные механизмы: смещение волн зарядовой плотности (ВЗП) [13, 14], разрывы в проводящих металлических нитях [15], разупорядоченность, вызванная внутренним структурным беспорядком вследствие хаотической ориентации асимметричных катионов, ведущая к одномерной локализации электронов [12, 16], приводящий к такой же локализации термически обусловленный беспорядок [17].

Рентгенограммы образцов, полученных при $T = 152,5^\circ\text{C}$, указывают на аморфность исследуемого вещества [CuPc-йод]. С другой стороны, аномально высокие положительные значения ϵ' , а также резкое увеличение электропроводности образцов, полученных в интервале $145 \div 180^\circ\text{C}$ ($\sigma(\text{I}) \sim 10^{-5}$, $\sigma(\text{II}) \sim 10^{-1}$ (Ом·см) $^{-1}$)*, позволяют высказать предположение о наличии какой-то структуры с достаточной степенью ближнего порядка, характерной для квазиодномерной проводящей системы. Вблизи 150°C происходят, вероятно, такие передвижки и переориентации молекул CuPc и йода, которые приводят к появлению стехиометрически подхо-

* Электропроводности чистых поликристаллических образцов CuPc и I_2 отдельно равны $10^{-12} - 10^{-13}$ и 10^{-7} (Ом·см) $^{-1}$.

дией квазиодномерной структуры с большими величинами ϵ' и ϵ'' и де-локализации носителей заряда вдоль стопок донорных молекул CuPc , о чем свидетельствует появление в спектре ЭПР узкой (25 э) из-за обменного взаимодействия между π -электронными орбиталями фталоцианиновых молекул симметричной линии лоренцевой формы с g -фактором (равным 2,032), более близким к g -фактору свободного электрона.

В случае аморфных образцов очевидно нельзя ожидать достаточно длинных фрагментов проводящих цепочек и реализации каких-либо кооперативных явлений типа ВЗП. Образцы следует, по-видимому, сопоставлять с квазиодномерными кристаллами с внутренним структурным беспорядком [12, 16].

Необходимо также отметить, что измеряемые значения ϵ' и ϵ'' очевидно являются эффективными: для квазиодномерных систем характерна большая анизотропия физических характеристик, в частности, отношение $\epsilon'_\parallel$ (диэлектрическая проницаемость, измеряемая вдоль проводящих цепочек) к $\epsilon'_\perp$ достигает для хорошо проводящих комплексов значений порядка 10^4 . Исследуемое нами вещество содержит всевозможно ориентированные области, и поэтому измеряемые на опыте значения ϵ' и ϵ'' являются усредненными. Значение $\epsilon'_\parallel$, по-видимому, должно быть $\gg 150$.

Нагрев выше 155°C резко увеличивает давление паров йода: в твердую матрицу внедряется дополнительное количество йода, разрушающее оптимальную стехиометрию и создающее существенный избыток йода (вещество разбавляется в йоде). Естественно, что значения ϵ' и ϵ'' при этом уменьшаются и постепенно исчезает узкая симметричная линия ЭПР, приписываемая нами структуре, характерной для квазиодномерной проводящей системы.

Экспериментальные данные, по-видимому, можно рассматривать и на основе модели гетерогенных материалов, в которых области с низкой проводимостью и большими значениями диэлектрической проницаемости чередуются с областями с высокой проводимостью и малыми значениями диэлектрической проницаемости [18]. В таких системах значения $\epsilon'_{\text{эфф}}$ (относящиеся ко всему образцу) достигают величин 10^3 — 10^4 . Можно предположить, что в исследованных нами образцах в определенном интервале температур чередуются подобные области с различными значениями σ и ϵ .

Диэлектрические аномалии, подобные описанным в настоящей работе, наблюдались нами и в комплексах H_2Pc и NiPc с йодом и, по-видимому, характерны и для других комплексов фталоцианинов с йодом (значения ϵ однако обычны в случае $[\text{ZnPc-йод}]$).

Авторы признательны М. О. Манвеляну и Г. А. Мнацаканяну (ИРФЭ АН АрмССР) за помощь при подготовке и проведении измерений комплексной диэлектрической проницаемости образцов.

Институт физических исследований
АН АрмССР

Поступила 20. V. 1981

1. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Под ред. В. А. Гинабурга и Д. А. Киржница. М., 1977, гл. 1, 7.
2. М. А. Хидекель, Е. И. Жилиева. Ж. Всесоюз. хим. общества, 23, 506 (1978).
3. С. J. Schramm et al. Science, 200, 47 (1978).
4. Э. Г. Шароян, А. А. Самуэлян. ДАН АрмССР, 54, 154 (1972).
5. Э. А. Маркосян, А. А. Самуэлян, Э. Г. Шароян. ЖФХ, 47, 18 (1973).
6. А. А. Самуэлян, А. А. Аветисян, Э. Г. Шароян. Изв. АН АрмССР. Физика, 14, 212 (1979).
7. P. A. Barret, C. E. Dent, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1719 (1936).
8. C. E. Ficken, R. P. Linstead. J. Chem. Soc., 4847 (1952).
9. А. И. Сидоров, И. П. Котляр. Оптика и спектроскопия, 11, 175 (1961).
10. W. J. Gunning et al. Sol. St. Com., 25, 981 (1979).
11. D. B. Tanner et al. Phys. Rev. Lett., 33, 1559 (1979); 32, 1301 (1975); Phys. Rev., B13, 3381 (1976).
12. L. B. Coleman et al. Phys. Stat. Sol. (b), 75, 239 (1976).
13. А. А. Гоголин и др. Письма ЖЭТФ, 22, 564 (1975).
14. M. J. Rice. Low Dimensional Cooperative Phenomena, Ed by H. J. Keller, Plenum, N. Y., 1975, p. 23 ff.
15. P. A. Lee, T. M. Rice, P. W. Anderson. Phys. Rev. Lett., 31, 452 (1973); Sol. St. Com., 14, 703 (1974).
16. M. J. Rice, J. Bernasconi. Phys. Rev. Lett., 29, 113 (1972); Phys. Lett., 38A, 277 (1972); J. Phys., F2, 905 (1972).
17. R. L. Bush. Sol. St. Com., 18, 118 (1976); Phys. Rev., B13, 805 (1976).
18. А. А. Гоголин, В. И. Мельников, Э. И. Рашба. ЖЭТФ, 16, 326 (1975).
19. С. G. Koops. Phys. Rev., 83, 121 (1951).

ՊՂՆՁԻ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆ-ՅՈՒ ՄԻԱՏՈՒԹՅԱՆ ԷՊՌ ԵՎ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

Հ. Ա. ՍԱՄՈՒԵԼՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ

Հետազոտված են 113—220°C ջերմաստիճանների տիրույթում β -CuPc բազմաբյուրեղների մեջ յոդի դիֆուզիայով ստացված պղնձի ֆտալոցիանին-յոդ նմուշների էՊՌ սպեկտրները, կոմպլեքսային դիէլեկտրիկ թափանցելիությունն ու էլեկտրահաղորդականությունը: Ջերմաստիճանների 145—180°C տիրույթում ստացված նմուշները բնկ ամորֆ են, բայց ունեն Ե-ի անոմալ բարձր արժեքներ՝ $\varepsilon'_{152.5} \sim 150$, էՊՌ սպեկտրի ձևը, դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը, ինչպես նաև էլեկտրահաղորդականության կտրուկ աճը (մոտ 10^4 — 10^5 անգամ), բացատրվում են մոտ կարգ ունեցող քվադրիպոլային կառուցվածքի մոդելի հիման վրա:

EPR AND DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF A COPPER PHTALOCYANINE-IODINE COMPOUND

H. A. SAMUELYAN, E. G. SHAROYAN

EPR, the complex permittivity in the X-range and the direct-current conductivity of copper phthalocyanine-iodine samples have been investigated. The samples were obtained by the diffusion of iodine into polycrystalline β -CuPc samples in the 113—220 °C temperature range. Of special interest are the samples obtained at 145—180 °C, which though amorphous possessed an anomalously high positive value of $\varepsilon'_{152.5} \sim 150$. The data on the permittivity, the shape of EPR spectra and the sharp increase in the electric conductivity, (10^4 — 10^5) times, are interpreted on the basis of the quasi-one-dimensional structure model having only a short range order.