

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТАЛОЦИАНИНА СВИНЦА МОНОКЛИННОЙ И ТРИКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИЙ

М. В. СИМОНЯН, Э. Г. ШАРОЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 28 января 1993 г.)

Исследованы закономерности роста монокристаллов фталоцианина свинца ($PbPc$) моноклинной и триклинной модификаций в замкнутых системах при наличии резкого температурного градиента. Получены значительно большие, по сравнению с проточной методикой, монокристаллы $PbPc$ моноклинной и триклинной модификаций с максимальными размерами $5 \times 0,01 \times 0,05$ мм³ и $7 \times 1 \times 0,1$ мм³ соответственно. Установлены оптимальные условия для выращивания больших и качественных монокристаллов $PbPc$ и исследовано влияние электрического поля на процессы роста.

Металлфталоцианины (MPc , где $Pc = C_{32}H_{16}N_8$, M —большинство металлов периодической системы)—известный класс металлоорганических соединений, обладающих рядом уникальных свойств, представляющих большой научный и практический интерес [1, 2]. С точки зрения электрических свойств, все MPc являются высокоомными полупроводниками, однако добавление сильных электронных акцепторов или доноров приводит к резкому повышению электропроводности. В некоторых случаях возможно получение квазиодномерных соединений, обладающих металлической электропроводностью, как например, $NiPcI$, $NiPc(AsF_6)_{0.5}$, $CuPcI_{3(1+6)}$ и т. д. [3, 4, 5].

Как квазиодномерный органический металл, особый интерес представляют образцы фталоцианина свинца моноклинной модификации— $PbPc(M)$, пленки которого проявляют металлическую зависимость электропроводности от температуры без всякого допирования [6]. На пленках $PbPc(M)$ наблюдался также эффект электрического переключения— фазовый переход типа металл—изолятор, при котором электропроводность меняется на 10 порядков [7]. Основное отличие молекул $PbPc$ от других MPc в следующем: в то время как все молекулы MPc плоские и центральный ион металла находится в плоскости молекулы (симметрия D_{4h}), молекулы $PbPc$ имеют воланообразную форму (симметрия C_{4v}), ион Pb^{2+} отклонен от плоскости макрокольца на $0,4 \text{ \AA}$, что приводит к образованию электрического дипольного момента [7]. Отличие формы молекул $PbPc$ от других MPc приводит к существенному отличию образуемых ими кристаллов. Из многочисленных модификаций MPc хорошо известна наиболее стабильная β -модификация. В случае $PbPc$ к настоящему времени известны две кристаллические модификации: моноклинная— $PbPc(M)$ и триклинная— $PbPc(T)$ [8, 9].

Кристаллы $PbPc(M)$ принадлежат к пространственной группе

Pb_2I_6 с параметрами решётки $a=b=25,48\text{Å}$, $c=3,73\text{Å}$, $\gamma=90^\circ$. В элементарной ячейке 4 молекулы $PbPc$, рассчитанная плотность $1,98\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$. В кристаллах $PbPc(M)$ молекулы $PbPc$ расположены стопками и ионы Pb^{2+} образуют одномерные цепочки вдоль оси C . Межионное расстояние $Pb^{2+}-Pb^{2+}=3,73\text{Å}$, что не намного больше расстояния ионов Pb^{2+} в металлическом свинце ($3,48\text{Å}$). Стопчатое расположение молекул $PbPc$ обуславливает металлическую электропроводность вдоль оси C [6]. Кристаллы триклинной модификации $PbPc$ принадлежат к пространственной группе $\bar{P}1$ (класс симметрии C_1), параметры решётки $a=13,123\text{Å}$, $b=16,131\text{Å}$, $c=12,889\text{Å}$, $\alpha=94,22^\circ$, $\beta=96,20^\circ$, $\gamma=114,92^\circ$; в элементарной ячейке 4 молекулы, рассчитанная плотность $1,95\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$.

В настоящей работе для получения больших и качественных монокристаллов $PbPc$ использован предложенный нами ранее новый метод выращивания монокристаллов MPc в замкнутых системах (ампулах) при наличии резкого температурного градиента ($\sim 100\text{ град}\cdot\text{см}^{-1}$) [10]. Оказалось, что этой методикой возможно одновременное получение монокристаллов $PbPc$ моноклинной и триклинной модификаций. Исследованы зависимости скоростей роста монокристаллов от давления инертного газа в ампуле и найдены оптимальные условия для получения больших и качественных монокристаллов. Исследовано также влияние электрического поля на процессы роста монокристаллов $PbPc$.

Принятым методом выращивания монокристаллов $PbPc$ является проточный метод роста [11]. Для транспортировки паров фталоцианинов из зоны сублимации в зону кристаллизации используется поток инертного газа, при давлениях несколько Торр. Температура зоны сублимации поддерживается постоянной $T=420^\circ\text{C}$, монокристаллы $PbPc$ растут при двух разных температурах: 370° и 220°C . Монокристаллы, выращенные при 370°C , принадлежат к триклинной, а при 220°C — к моноклинной модификации.

Схема нашей установки для выращивания монокристаллов $PbPc$ и распределение температуры вдоль ростовой трубки представлены на рис. 1. Поликристаллические образцы $PbPc$ помещались в трубку из пирекса диаметром 1 см и длиной $\sim 20\div 30$ см. Ампула откачивалась до 10^{-3} Торр и заполнялась инертным газом (аргоном или азотом) с давлениями $10^{-1}\div 10^3$ Торр при комнатной температуре. Часть ампулы, где находится порошок фталоцианина свинца, помещается в печь с равномерным нагревом, другая часть — вне зоны нагрева, т. е. при комнатной температуре. Такая геометрия ростовой системы позволяет получать резкий температурный градиент ($\sim 100\text{ град}\cdot\text{см}^{-1}$) на краю печи. Гетерогенное зарождение и рост монокристаллов $PbPc$ триклинной и моноклинной модификации происходили в зонах «а» и «б», соответственно (рис. 1). Температура в зонах сублимации и конденсации поддерживалась постоянной (с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$) и соответствовала 520° , 420° и 230°C .

На подобной установке нами ранее выращивались монокристаллы других фталоцианинов [10]. На примере $CuPc$ были получены закономерности роста монокристаллов в замкнутых системах при резком температурном градиенте (~ 100 град·см $^{-1}$). Но если в случае $CuPc$ и других MPc получаются монокристаллы только β -модификации при температуре конденсации $\sim 420^\circ C$, то в случае $PbPc$ одно-

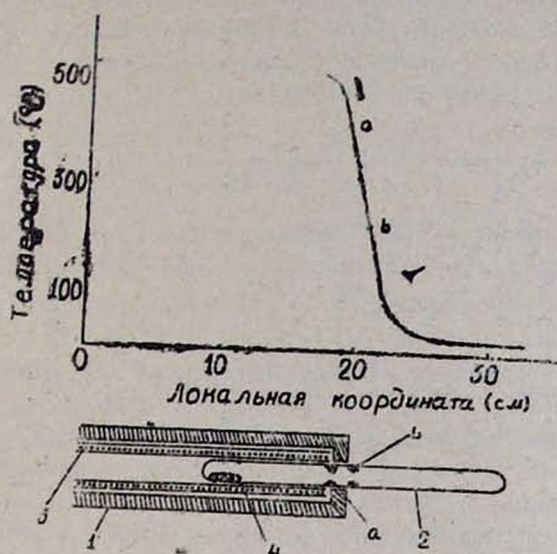


Рис. 1. Схема установки для выращивания монокристаллов $PbPc$ и распределение температуры вдоль ампулы: 1—металлический кожух, 2—пирексовая ампула, 3—спираль нагревателя, 4—порошок фталоцианина, «а» и «б»—зоны кристаллизации монокристаллов $PbPc(T)$ и $PbPc(M)$ соответственно.

временно растут монокристаллы двух модификаций. Монокристаллы $PbPc$, полученные при высокой температуре конденсации ($420^\circ C$), принадлежат к триклинной модификации и имеют форму прямоугольных параллелепипедов, сечения которых мало меняются от давления инертного газа и составляют $\sim 1 \times 0,1$ мм 2 . Монокристаллы, растущие при низких температурах ($\sim 230^\circ C$), — моноклинной модификации. Они имеют игольчатый габитус, поперечное сечение $0,01 \times 0,005$ мм 2 , которое практически не зависит от давления инертного газа в интервале $1 \leq P_{Ar} \leq 300$ Торр. Наиболее крупные и наиболее совершенные монокристаллы $PbPc$ получены при давлениях $100 \leq P_{Ar} \leq 300$ Торр для моноклинной модификации и $600 \leq P_{Ar} \leq 1000$ Торр для триклинной. Средние размеры полученных монокристаллов составляли $4 \times 0,01 \times 0,005$ мм 3 для моноклинных и $5 \times 1 \times 0,1$ мм 3 — для триклинных. Наиболее длинные кристаллы достигали длины 5 и 7 мм соответственно.

Зависимости скоростей роста монокристаллов моноклинной и триклинной модификаций от давления инертного газа приведены на

рис. 2а. Кривые $v \sim f(P_{Ar})$ имеют вид, аналогичный случаю β -CuPc [10]. Наличие максимума у этих кривых связано с тем, что вначале увеличение давления инертного газа приводит к улучшению теплоотвода скрытой теплоты кристаллизации от растущих кристаллов, что и стимулирует скорость роста; при высоких давлениях инертного газа поток паров фталоцианина лимитируется диффузией, что приводит к уменьшению скорости роста. В [10] нами было получено выражение скорости роста монокристаллов для случая, когда одновременно растет множество монокристаллов:

$$\bar{v} = \frac{M}{t \cdot \rho \cdot n_0 \cdot \bar{S} \cdot \Delta S} \quad (1)$$

где $\bar{v}$ —средняя скорость роста монокристаллов, M/t —поток массы, ρ —плотность кристаллов, ΔS —площадь зоны кристаллизации, n_0 —число кристаллов, приходящихся на единицу площади, $\bar{S}$ —среднее сечение кристаллов.

На рис. 2б приведены экспериментальные значения M/t для PbPc в зависимости от P_{Ar} . Как следует из кривых на рис. 2б, во всем исследованном интервале P_{Ar} $(M/t)_{\text{трикл.}} > (M/t)_{\text{монокл.}}$. M/t явно зависит только от давления инертного газа, и приведенное выше неравенство, очевидно, является результатом того, что зона кристаллизации триклинной модификации находится ближе к источнику, чем моноклинной, при прочих не очень разных условиях. Другой важный параметр, определяющий скорость роста,—это число растущих кристаллов n_0 . Оно зависит от многих факторов, в основном определяющих теплоотвод скрытой теплоты кристаллизации: температурного градиента, давления инертного газа, теплоты сублимации, температуры кристаллизации и пр. На основании наших экспериментов, проведенных при плавном (~ 20 град·см $^{-1}$) [12] и резком температурных градиентах (~ 100 град·см $^{-1}$) [10], а также настоящих опытов, можно утверждать, что всегда наблюдаемое увеличение $\bar{v}$ с ростом давления инертного газа в начальном интервале давлений, очевидно, обусловлено улучшением теплоотвода благодаря инертному газу. В случае PbPc падение скорости роста имеет место при $P_{Ar} > 100$ Торр и $P_{Ar} > 600$ Торр для моноклинной и триклинной модификаций, соответственно. Так как при этих давлениях необходимый теплоотвод обеспечивается, мы полагаем, что более быстрое падение скорости роста с P_{Ar} у моноклинной модификации по сравнению с триклинной обусловлено, по-видимому, более ранним убыванием M/t .

Для выращивания только монокристаллов PbPc моноклинной модификации нами использована другая установка, в которой рост монокристаллов триклинной модификации в данных режимах невозможен (см. рис. 3). Область кристаллизации (а) охлаждалась воздушным потоком, и температура конденсации не превышала 230°C, температура в зоне испарения $\sim 450^\circ\text{C}$, $P \leq 10^{-3}$ Торр. В этом случае

получены только монокристаллы $PbPc(M)$, которые растут перпендикулярно подложке. Наибольшая длина полученных на этой установке монокристаллов $PbPc(M) \sim 8 \div 10$ мм.

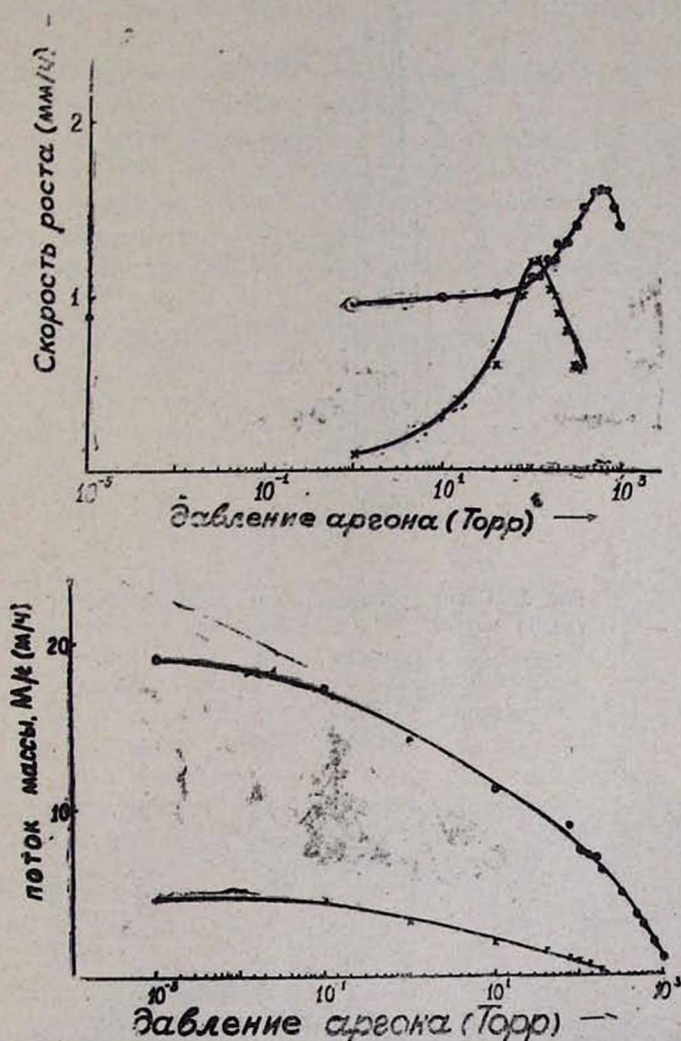


Рис. 2. Зависимость скоростей роста (а) и потока массы (б) при росте монокристаллов $PbPc(M)$ (x) и $PbPc(T)$ (·).

Учитывая наличие электрического дипольного момента молекул $PbPc$, представляется интересным изучение влияния электрического поля при выращивании монокристаллов $PbPc$. Эксперименты с приложением электрического поля проведены на установке, представленной на рис. 4. Напряжение высоковольтного источника питания подавалось после появления зародышей монокристаллов $PbPc$ в зоне кристаллизации. Значения прикладываемых полей в области роста составляли $1 \div 2$ кВ·см⁻¹. Воздействия электрического поля сводятся к следующим наблюдаемым эффектам:

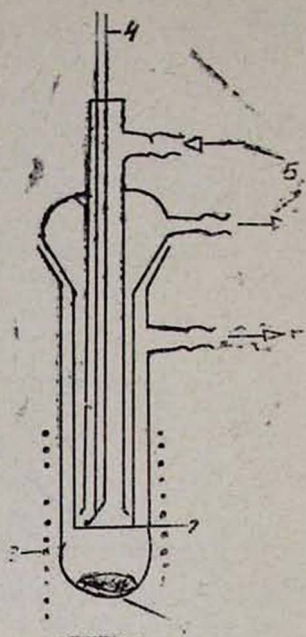


Рис. 3. Схема установки для роста монокристаллов $PbPc$ (M) с охлаждаемой подложкой: 1—полукристаллическая шихта $PbPc$, 2—охлаждаемая подложка, 3—витки нагревателя, 4—термопара, 5—воздушный поток, 6—к вакуумной системе.

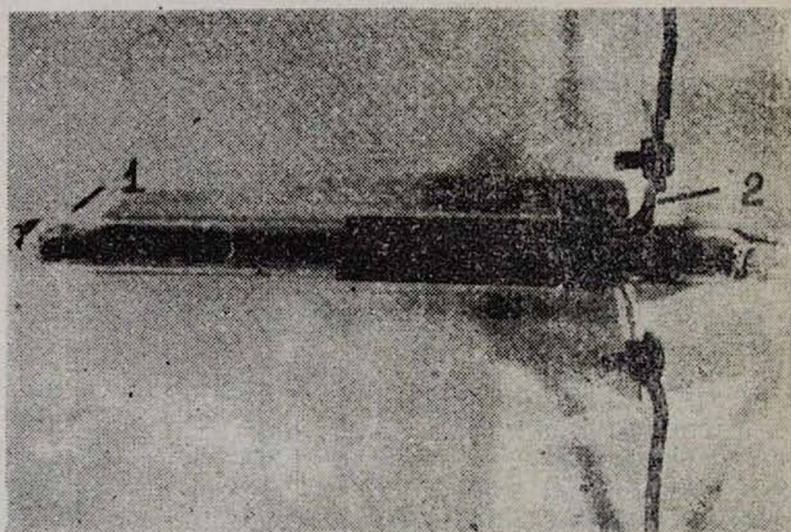


Рис. 4. Ячейка для выращивания монокристаллов $PbPc$ (M) при наличии электрического поля: 1—пирексовая ампула с веществом, 2—стальные электроды.

—подавляется рост монокристаллов триклинной модификации; монокристаллы $PbPc(M)$ растут преимущественно в направлении приложенного электрического поля, в то время как при отсутствии электрического поля все радиальные направления, естественно, были эквивалентными;

—появляется множество мелких зародышей $PbPc(M)$ в той части ампулы, где приложено электрическое поле.

—удельная электропроводность монокристаллов $PbPc(M)$ увеличивается от значений $10^{-4} \div 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ до $10^{-3} \div 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Средние размеры монокристаллов, которые выращены при наличии электрического поля, $3 \times 0,1 \times 0,005 \text{ мм}^3$. При достижении отмеченных размеров внутри ростовой ампулы наблюдаются пробойные явления.

Резюмируя вышеописанные эксперименты, можно заключить, что выявлены оптимальные условия для выращивания монокристаллов $PbPc$ в замкнутых системах при резком температурном градиенте. Получены большие и качественные монокристаллы $PbPc(M)$ и $PbPc(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Симон, Ж. Ж. Андре. Молекулярные полупроводники. М., Мир, 1988.
2. P. H. Moser, A. L. Thomas, Phthalocyanine Compounds. New-York, Reinhold-Publ. Corp. 1963.
3. C. J. Schramm, et al. J. Am. Chem. Soc. **102**, 6702 (1980).
4. K. Yakushi, et al. J. Bull. Chem. Soc. Jpn. **62**, 687 (1989).
5. E. G. Sharoyan, H. A. Samuelyan, Phys. Stat. Sol. (a), **79**, k213 (1982).
6. K. Ueki, K. Takamoto, E. Konda, Phys. Lett. **45A**, 345 (1973).
7. C. Hamann, H. I. Hohne, et al. Phys. Stat. Sol. (a), **50**, 189 (1978).
8. K. Ueki, Acta Cryst., **B29**, 2290 (1973).
9. Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, Acta Cryst. **B38**, 766 (1982).
10. M. V. Simonyan, E. G. Sharoyan, et al. Crystal Res. Technol., **19**, 441 (1984).
11. K. Ueki, J. Phys. Soc. Japan, **40**, 140 (1976).
12. Э. А. Маркосян, А. А. Самуэлян, Э. Г. Шароян. Журнал физической химии, **47**, 184, (1973).

CRYSTAL GROWTH OF MONOCLINIC AND TRICLINIC MODIFICATIONS OF LEAD PHTHALOCYANINE

M. V. SIMONYAN, E. G. SHAROYAN

Growth regularities of monoclinic and triclinic modifications of lead phthalocyanine ($PbPc$) single crystals in the closed systems at steep temperature gradients have been investigated. As compared with the flowing method, larger size single crystals of monoclinic and triclinic modifications of $PbPc$ (up to $5 \times 0,001 \times 0,005 \text{ мм}^3$ and $7 \times 1 \times 0,1 \text{ мм}^3$) have been obtained. The influence of the electric field on the growth process has been investigated. The optimal conditions for growth of large, high-quality single crystals have been determined.