

УДК 537.611

ПОЛУЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА, ОДНОРОДНО ДОПИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А.С. МАНУКЯН, П.А. ВАРДЕРЕСЯН,
А.А. МИРЗАХАНИЯН, Э.Г. ШАРОЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

(Поступила в редакцию 28 февраля 2008 г.)

Разработана методика получения однородных образцов металл-фталочининов, допированных щелочными металлами. Исследованы поликристаллические образцы фталочинина цинка, допированные атомами натрия, калия и рубидия. Измерены температурные зависимости спектров ЭПР полученных образцов, исследованы их состав и структура. Показано, что их магнитные свойства сильно зависят не только от степени допирования и типа щелочного металла, но и от последующего размалывания и отжига.

1. Введение

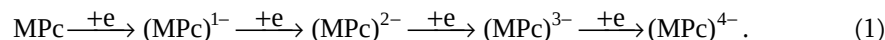
Как известно, электрические и магнитные свойства соединений в основном определяются двумя факторами: корреляцией электронов (отношением U/W , где U – энергия внутриузельного кулоновского отталкивания, известного как хаббардовское, W – ширина зоны) и степенью заполнения зоны проводимости δ . Достижения молекулярной электроники органических соединений связаны именно с возможностью контролировать их электронные свойства посредством изменения U/W и количество носителей n . Так была обнаружена металлическая проводимость в допированном полиацетиле и в ряде других молекулярных кристаллов, сверхпроводимость в фуллеренах, допированных щелочными металлами и т.д. [1,2].

Для синтеза высокопроводящих и магнитных органических материалов нами была разработана методика допирования твердотельных металл-фталочининов (MPc , где $Pc \equiv C_{32}H_{16}N_8$) донорами и акцепторами электронов (щелочные металлы и йод, соответственно) [3,4]. Был получен и исследован ряд соединений с переносом заряда на основе металл-фталочининов. Из этой группы выделяются металл-фталочинины, допированные щелочными металлами (A_xMPc , где $x > 1.5$), обладающие необычными магнитными свойствами [4-9]. Наиболее существенной особенностью магнитных соединений A_xMPc являются высокие значения их температуры Кюри T_c , которые иногда даже превышают комнатную температуру. Магнитные свойства этих соединений меняются в широких пределах. Они сильно зависят от степени допирования ($0 < x < 4$), от центрального металла ($M = Zn, Cu, Ni$,

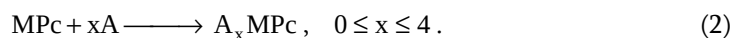
Co, Fe, Mn), а также от типа щелочного металла ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$).

Основной целью данной работы была разработка методики получения однородных образцов металл-фталоцианинов, допированных щелочными металлами, с заданной стехиометрией, а также исследование их магнитных свойств на примере ZnPc . Следует отметить, что молекула фталоцианина цинка диамагнитна и поэтому наблюдаемый нами парамагнетизм обусловлен допированием.

Допирование MPc щелочными металлами приводит к восстановлению молекул фталоцианина [10-13]. В растворе (обычно используется тетрагидрофуран THF) имеет место последовательное восстановление моно-, ди-, три- и тетра-анионов MPc , которое может быть представлено следующей схемой:

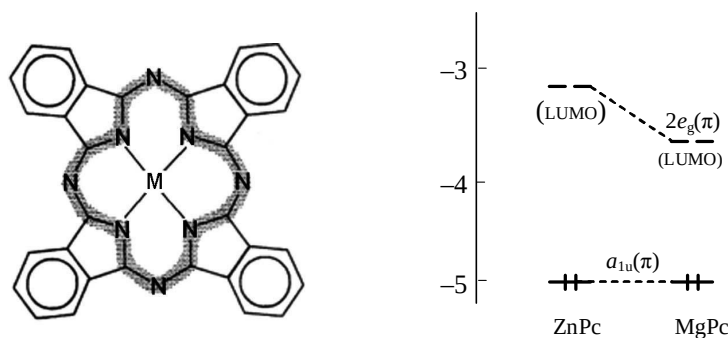


Допирование MPc в твердой фазе путем интеркалирования щелочными металлами можно описать аналогичной реакцией:



Однако соединения, полученные допированием монокристаллов, поликристаллов или пленок MPc посредством интеркалирования, значительно отличаются от соединений, полученных в растворе. При допировании MPc в растворе можно получить анионы $(\text{MPc})^{n-}$ только с целым зарядом $n = 1, 2, 3, 4$, в то время как при допировании твердотельных фталоцианинов возможно также получение молекул с дробными зарядами (например, с $n = 1.5, 2.5$ и т.д.). В этом случае появляется возможность синтезировать молекулы (анионы) различной валентности, а также фазы с различной стехиометрией; кроме того, возможно “расслоение” фаз, аналогичное твердым растворам манганитов [14,15].

Рис.1. Молекулярная структура MPc и фрагмент уровней



орбитальной энергии ZnPc и MgPc [16].

Допирование электронами приводит к заполнению дважды вырожденной π -молекулярной орбитали $2e_g$ молекулы фталоцианина цинка (см. рис.1) [16]. При $x < 0.1$ можно ожидать проявления эффекта Яна–Теллера от анионов $(\text{ZnPc})^{1-}$, а при больших

значениях x не исключена также возможность кооперативного эффекта Яна–Теллера. В частности, эффект Яна–Теллера анионов порфиринов $(\text{ZnP})^{1-}$ и $(\text{MgP})^{1-}$ в растворе был исследован методом ЭПР в работе [17].

2. Методика синтеза допированных образцов A_xMPc

Схема установки для синтеза образцов и температурные профили вдоль реакционной ампулы показаны на рис.2. Существенно, что МРс и А расположены при разных температурах, причем $T_{\text{МРс}} > T_{\text{А}}$. Реакция допирования может быть описана схемой $[\text{МРс}]_{\text{тв}} + x[\text{А}]_{\text{газ}} \rightarrow [\text{A}_x\text{МРс}]_{\text{тв}}$. Стехиометрия конечного материала (x) зависит в основном от температуры МРс и от давления насыщенных паров щелочного металла $p_{\text{sat}}(T_{\text{А}})$. Можно предположить, что меняя величину $p_{\text{sat}}(T_{\text{А}})$, можно варьировать значение x в образце $\text{A}_x\text{МРс}$, аналогично закону Генри [18].

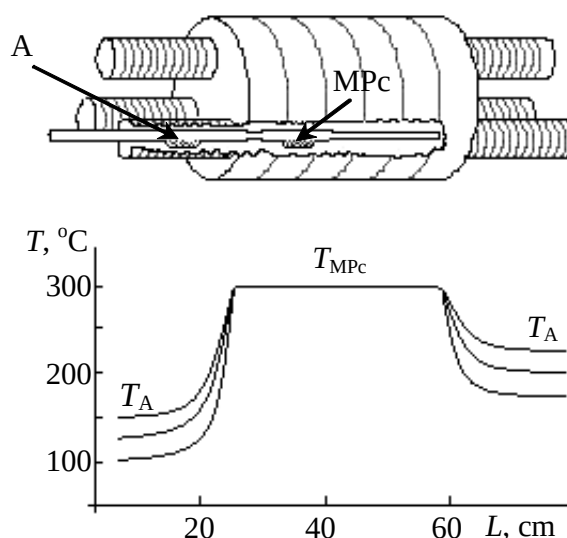


Рис.2. Схематическое представление реакционной установки и температурные профили вдоль нагревателей при синтезе $\text{A}_x\text{МРс}$. Для всех образцов $T_{\text{МРс}} = \text{const}$ и $T_{\text{А}} < T_{\text{МРс}}$.

Поликристаллические образцы ZnPc нами были допированы атомами натрия (Na), калия (K) и рубидия (Rb). В качестве экспресс-метода при магнитных исследованиях мы использовали спектры, снятые на стандартном ЭПР-спектрометре X-диапазона, которые наиболее информативны при определении степени восстановления образцов ZnPc .

3. ЭПР и структурные исследования

Было синтезировано более 40 образцов и были измерены отношения интегральных интенсивностей сигнала ЭПР при температуре жидкого азота (77 K) и при комнатной

температуре (300 К). Наиболее интересные образцы с сильным отклонением от закона Кюри были измерены также на спектрометре JEOL-JES-PE-3X в широком температурном интервале от 3.5 К до 300 К. Для всех образцов был проведен элементный анализ с помощью электронного дисперсионного спектрометра и были определены значения x . Структура ряда образцов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Некоторые характерные результаты измерений представлены на рис.3–7.

3.1. Случай $\bar{x} < 0.1$; K_xZnPc и Rb_xZnPc

На рис.3 представлены спектры ЭПР образца K_xZnPc при разных температурах. Как уже отмечалось, при $x < 0.1$ можно ожидать проявления эффекта Яна–Теллера от анионов $(ZnPc)^{1-}$. Спектры на рис.3 показывают особенности эффекта Яна–Теллера в твердой матрице $ZnPc$. При $T = 77$ К наблюдается аксиально-симметричная линия с компонентами g -фактора $g_{||}(77\text{ К}) = 2.0008$ и $g_{\perp}(77\text{ К}) = 2.0044$. При комнатной температуре регистрируется почти изотропная линия с $g_{av}(300\text{ К}) = 2.0031$. Высокотемпературный g -фактор почти равен усредненному низкотемпературному g -фактору: $g_{av}(77\text{ К}) = (2g_{\perp} + g_{||})/3 = 2.0032$. Подобное поведение свидетельствует о проявлении статического и динамического эффектов Яна–Теллера в этих образцах.

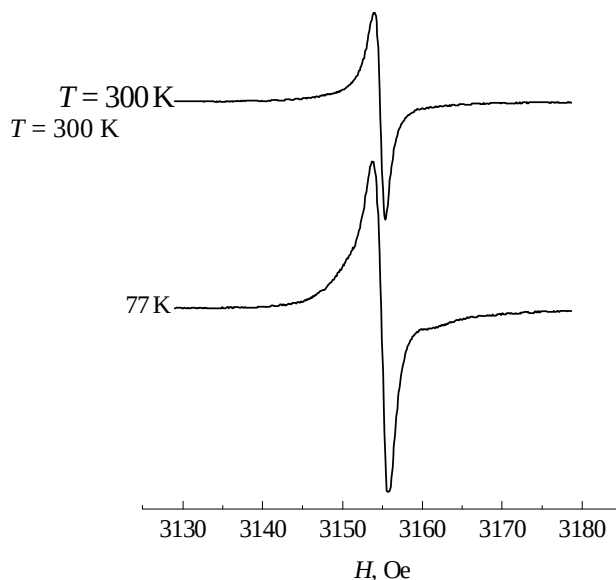


Рис.3. Спектры ЭПР K_xZnPc с $\bar{x} < 0.1$ при 77 К и 300 К.

Спектры ЭПР образцов Rb_xZnPc при разных температурах показаны на рис.4. В этом случае при комнатной температуре, очевидно, имеет место усреднение низкотемпературного спектра ЭПР. Температурная зависимость формы линии ЭПР представляет большой интерес и пока не совсем понятна. В интервале 66–100 К левая часть спектра более интенсивна, однако при 100–190 К форма линии меняется на противоположную. В интервале 200–300 К происходит усреднение g -факторов: $g_{\text{av}}(300 \text{ K}) = 2.0026$.

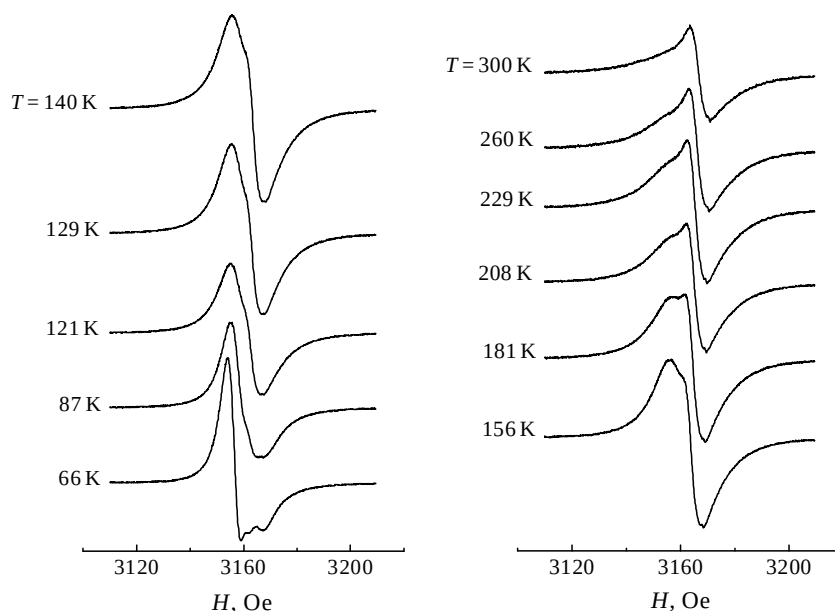


Рис.4. Спектры ЭПР Rb_xZnPc с $\bar{x} < 0.1$ в интервале 66–300 К.

3.2. Случай $\bar{x} \approx 0.5$; эффекты размывания и отжига

Многочисленные эксперименты, проведенные при $T_{\text{MPC}} = 350^\circ\text{C}$ и $T_A = 100$ (300°C показали, что при этих условиях получают образцы со значениями $\bar{x} \approx 0.5$. Очевидно, что сильное взаимодействие щелочного металла с молекулой фталоцианина приводит к тому, что закон Генри не имеет места для случая твердотельных MPC и что полученная стехиометрия x в конечном итоге определяется диффузионными процессами и потому сильно зависит от T_{MPC} и времени диффузии t . Вероятно, стехиометрия $\bar{x} \approx 0.5$ обусловлена энергетической выгодностью фазы $\text{A}_{0.5}\text{MPC}$. На рис.5 представлены спектры ЭПР нескольких образцов $\text{Na}_{0.5}\text{ZnPc}$ с одинаковым средним значением $\bar{x} \approx 0.5$. Различные формы спектров ЭПР, очевидно, обусловлены неоднородным распределением щелочного металла в образцах и анизотропией g -фактора. Аналогичные неодинаковые спектры были получены для образцов $\text{K}_{0.5}\text{ZnPc}$.

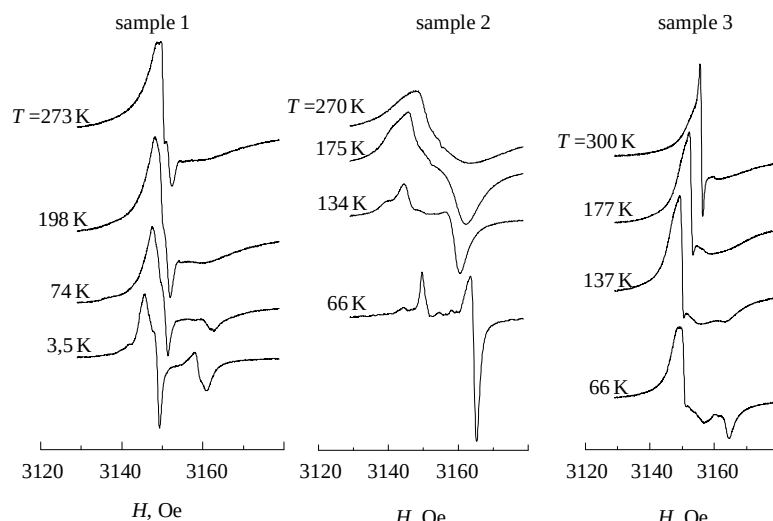


Рис.5. Температурные зависимости спектров ЭПР различных образцов $\text{Na}_{0.5}\text{ZnPc}$.

С целью получения более однородного распределения щелочного металла образцы размалывались (grinding) в агатовой ступке в атмосфере аргона. После размалывания и дальнейшего отжига были получены однородно-допированные образцы. Измерения значений x в различных участках образцов $\text{K}_{0.5}\text{ZnPc}$ с помощью электронного дисперсионного спектрометра показали, что среднее значение x равно 0.50 с отклонением ± 0.05 .

На рис.6 показаны СЭМ-изображения поликристаллических образцов $\text{K}_{0.5}\text{ZnPc}$ после синтеза и после размалывания и отжига. Спектры ЭПР образца $\text{K}_{0.5}\text{ZnPc}$ после размалывания и последующего отжига представлены на рис.7. ЭПР спектры симметричны и описываются изотропным g -фактором $g = 2.0055$. Таким образом, на основании СЭМ-изображений и спектров ЭПР можно утверждать, что тщательное размалывание и последующий отжиг приводят к получению однородно-допированных образцов A_xMPc .

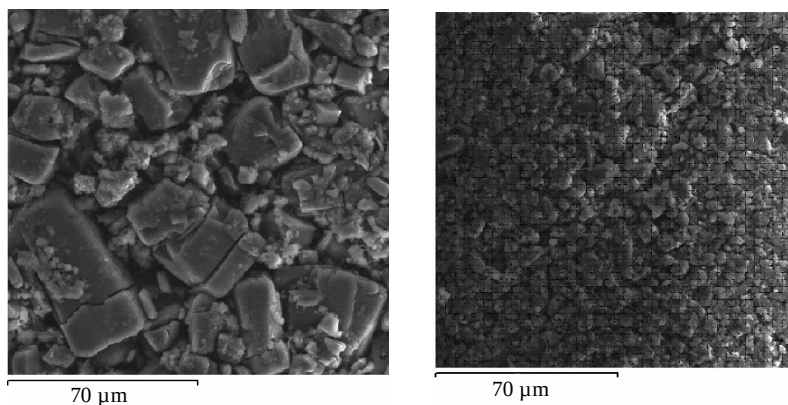


Рис.6. СЭМ-изображения поликристаллического образца $\text{K}_{0.5}\text{ZnPc}$ после синтеза (слева) и после размалывания и отжига (справа).

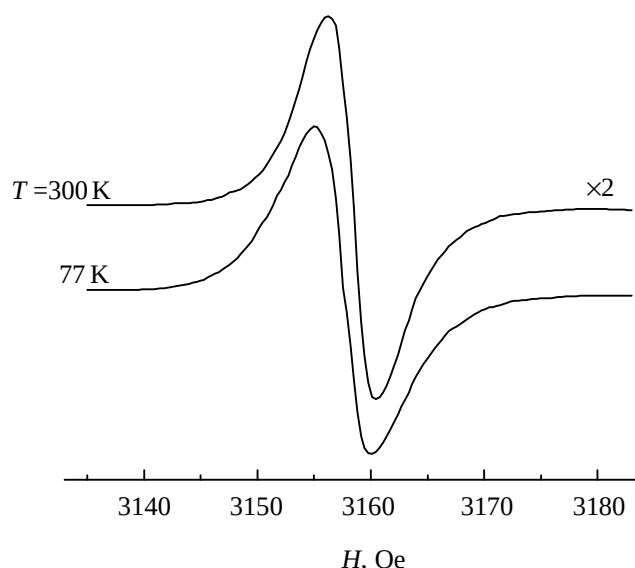


Рис.7. Спектры ЭПР поликристаллического образца $K_{0.5}ZnPc$ после размалывания и отжига.

Работа выполнена в рамках гранта ANSEF NO. PS-CONDMATEX-768 и научно-исследовательского проекта Республики Армения № 0048. Авторы благодарны Г.Р.Асатрянцу за содействие при измерениях низкотемпературных спектров ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. **C.K.Chiang, C.R.Fincher, Y.W.Park**, et al. Phys. Rev. Lett., **39**, 1098 (1977).
2. **L.Forro, L.Mihaly**. Rep. Prog. Phys., **64**, 649 (2001).
3. **Л.С.Григорян, М.В.Симонян, Э.Г.Шароян**. Авторское свидетельство СССР № 1120686 (1984).
4. **А.Р.Арутюнян, Л.С.Григорян, Э.Г.Шароян**. Авторские свидетельства СССР № 1385583, 1385584, 1385585, 1385586 (1987).
5. **A.R.Harutyunyan, L.S.Grigoryan, E.G.Sharoyan**. Materials Science, **14**, 121 (1988).
6. **E.G.Sharoyan, V.E.Sharoyan, F.M.Ovsyannikov**. J. Porphyrins and Phthalocyanines, **2**, 237 (1998).
7. **E.G.Sharoyan**. Abstracts of the first Int. Conf. on Porphyrins and Phthalocyanines, Dijon, France, 2000, p.170.
8. **E.G.Sharoyan**. Proc. of Int. Seminar ISTC, Yerevan, 2000, p.199.
9. **E.G.Sharoyan, A.S.Manukyan**. J. Porphyrins and Phthalocyanines, **9**, 146 (2005).
10. **R.Taube**. Z. Chem., **6**, 8 (1966).
11. **А.Н.Сидоров**. Оптика и спектроскопия, **40**, 492 (1976).
12. **А.Р.Арутюнян, Л.С.Григорян, Э.Г.Шароян**. Изв. АН Арм. ССР, **22**, 109 и 160 (1987).
13. **J.Mack, M.J.Stillman**. J. Porphyrins and Phthalocyanines, **5**, 67 (2001).
14. **Л.П.Горьков**. УФН, **168**, 665 (1998).
15. **Ю.А.Изюмов, Ю.Н.Скрябин**. УФН, **171**, 121 (2001).
16. **M.S.Liao, S.Scheiner**. J. Chem. Phys., **114**, 9780 (2001).
17. **J.Seth, D.Bocian**. J. Am. Chem. Soc., **116**, 143 (1994).

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐՈՎ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ՑԻՆԿԻ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ
ԵՎ ՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Պ.Ա. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ա.Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ, Է.Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ

Մշակված է ալկալիական մետաղներով լեգիրված ֆտալոցիանինների համասեռ նմուշների ստացման մեթոդ: Հետազոտված են նատրիումով, կալիումով և ռուբիդիումով լեգիրված ցինկի ֆտալոցիանինի բազմաբյուրեղային նմուշներ: Չափված են ստացված նմուշների ԷՊՌ սպեկտրների ջերմաստիճանային կախումները, ուսումնասիրված են դրանց բաղադրությունը և կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ նմուշների մագնիսական հատկությունները կախված են ինչպես լեգիրման աստիճանից, այնպես էլ դրանց հետագա մանրացումից և ջերմամշակումից:

PREPARATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF ZINC PHTHALOCYANINES
HOMOGENEOUSLY DOPED WITH ALKALINE METALS

A.S. MANUKYAN, P.A. VARDERESYAN, A.A. MIRZAKHANYAN, E.G. SHAROYAN

A method of preparation of homogeneous samples of phthalocyanines doped with alkaline metals was developed. Polycrystalline samples of zinc phthalocyanines doped with sodium, potassium, and rubidium atoms were investigated. We measured the temperature dependences of ESR spectra of obtained samples and investigated their composition and structure. It is shown that their magnetic properties depend strongly on the degree of doping as well as on the subsequent grinding and annealing.