

ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН ДИФЕНИЛА И НАФТАЛИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ВОЗДУХ

© 2013 В. А. Постников

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры; ул. Державина, 2, 86123 Макеевка, Украина

Поступила в редакцию 05.12.2013 г.

Аннотация. В работе впервые представлены сведения о сверхбыстром (сутки) получении крупных (более 10 мм) монокристаллических пластин дифенила и нафталина на межфазной границе жидкость — воздух в системе хорошего и плохого растворителей. Полученная группа монокристаллов исследована методами оптической микроскопии. Установлено, что поверхность монокристаллов, обращенная при росте к воздуху, в сравнении с нижней содержит значительно меньше дефектов (ступени роста, трещины и пр.). Полученные кристаллы обладают выраженной зонарно-секториальной структурой, развитие которой, главным образом, определяется послойным механизмом роста. Предложен механизм образования и роста кристаллов, связанный с закономерностями адсорбции ароматических веществ на межфазной границе жидкость-воздух.

Ключевые слова: дифенил, нафталин, монокристаллы, рост, межфазная граница, раствор.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время органические полупроводниковые вещества вызывают большой научный интерес у исследователей в связи с возможностью разработки совершенно новых материалов электроники с уникальными свойствами. Например, полупроводниковыми свойствами обладают конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен и др.) и *p*-олигофенилены (дифенил, *p*-терфинил и др.) [1]. Так, согласно литературным данным [2], в ультратонких монокристаллах нафталина при низких температурах дырочная подвижность превышает $400 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а электронная при $100 \text{ К} \sim 15 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Сообщается [3] об изготовлении полевых транзисторов на основе монокристаллов тетрацена и рубрена, с подвижностью зарядов при комнатной температуре соответственно $\mu \approx 0.1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $\mu > 10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Достаточно простыми и эффективными способами получения органических монокристаллов являются методы роста из раствора. Например, в литературе приводятся сведения о получении «гигантских» монокристаллов тиофен-фениленовых олигомеров (от 4 до 7 мм) при медленном охлаждении раствора за период от 16 до 311 дней [4]. В работе [5] сообщается о получении больших монокристаллических пластин антрацена размером более 10 мм и

толщиной до 300 мкм в течение двух недель. В данном случае применяется техника медленного изотермического испарения в системе хорошего и плохого растворителей, обеспечивающая рост на поверхности раствора. Авторы показывают, что у полученных таким образом монокристаллов грань, контактирующая с раствором, гораздо более гладкая, чем верхняя, контактирующая с воздухом. Приводится оригинальная модель, объясняющая этот феномен.

В настоящей работе впервые сообщается о сверхбыстром (в течение суток) получении монокристаллических пластин дифенила $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ и нафталина C_{10}H_8 размером до 40 мм и толщиной до 300 мкм на межфазной границе жидкость — воздух из смеси хорошего и плохого растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предлагаемой методике рост кристаллов осуществляется на поверхности раствора. Для этого подбираются два типа растворителей, хорошо смешивающихся между собой, — растворяющий и не растворяющий (антирастворитель). Для растворения дифенила и нафталина использовался этанол, а в качестве антирастворителя выступала дистиллированная вода. Предлагаемый метод получения кристаллов состоит в следующем. В определенных долях смешивались растворитель и антираство-

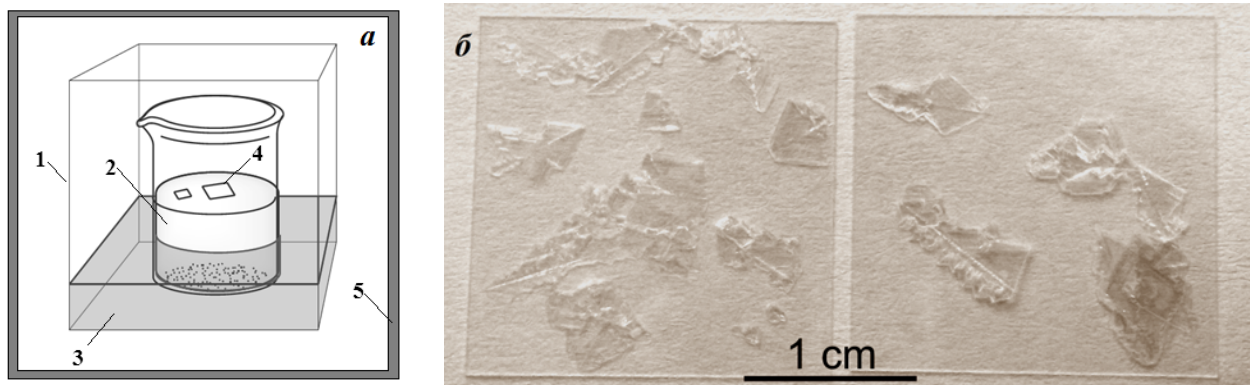


Рис. 1. (а) Схематическое изображение ростовой камеры для получения монокристаллов на межфазной границе жидкость – воздух: 1 – герметично закрываемая камера с антирастворителем (вода) 3, 2 – сосуд с раствором вещества в системе растворителя и антирастворителя, 4 – монокристаллическая пластина на поверхности раствора, 5 – термостат; (б) фотография монокристаллов нафталина, выращенных за один ростовой цикл в течение суток

ритель, а затем в полученной смеси, используя ультразвуковую ванну, растворялось данное соединение. Соотношение растворителя и антирастворителя выбиралось в соответствии с полной растворимостью исследуемого вещества и определялось опытным путем. Полученный таким образом раствор фильтровался с помощью PTFE-фильтра с диаметром поры 0.45 μm . Далее стеклянный сосуд диаметром 40 мм с очищенным раствором ставился в камеру с водой. После этого данная плотно закрытая камера помещалась в термостат при температуре 25 °С. Схема вышеописанной ростовой установки приведена на рис. 1 а.

Спустя сутки проводился осмотр ростовой камеры. В случае опыта с нафталином на поверх-

ности жидкой фазы обнаружена серия монокристаллов размером до 10 мм (рис. 1 б). В опыте с дифенилом поверхность раствора в сосуде была полностью покрыта прозрачной кристаллической коркой, целостность которой была нарушена при извлечении на покровное стекло. В данном случае, по-видимому, размер монокристаллической пластины был ограничен диаметром сосуда и мог достигать 40 мм! Толщина наиболее крупных образцов достигала 0.30 мм. При смачивании кристаллы обеих веществ погружались на дно бинарного раствора. Данные по росту кристаллов дифенила и нафталина, а также некоторые их справочные физико-химические характеристики [6] приведены в таблице.

Таблица. Данные по росту кристаллов дифенила и нафталина и некоторые их физико-химические характеристики [6]: C_n — начальная концентрация вещества в этаноле, EtOH/W — объемное соотношение растворителя и антирастворителя (этанол/вода), d — максимальный размер кристалла, C_{EtOH} и C_w — предельные растворимости (20°С) в этаноле и воде соответственно, ρ — плотность твердой фазы (°С).

Вещество	C_n , г/л	EtOH/W	d , мм	C_{EtOH} , г/л	C_w , г/л	ρ , г/см ³
Дифенил	8.2	12/9	40	100	-	1.18 (0)
Нафталин	10.5	1/1	10	195	0.03	1.025 (20)

Полученные монокристаллы были исследованы с помощью оптических микроскопов Motic BA210 и Leica DM2500M в проходящем свете при скрещенных поляризаторах и в отраженных лучах соответственно. Оптические микроизображения монокристаллов дифенила и нафталина приведены на рис. 2 и рис. 3. Как видно из этих рисунков, поверхность кристаллов имеет ступенчатый зонарно-секториаль-

ный характер. Видны трещины и лунки диаметром до 5 μm (рис. 2 в, г, рис. 3 г). Помимо регулярно сформированных относительно кристаллографических направлений ступеней роста (рис. 2 а, б, рис. 3 а, б) также наблюдаются участки с хаотическим распределением ступеней в виде чешуек, как, например, видно на рис. 3 г. На рис. 2 г представлен участок поверхности монокристалла дифенила с

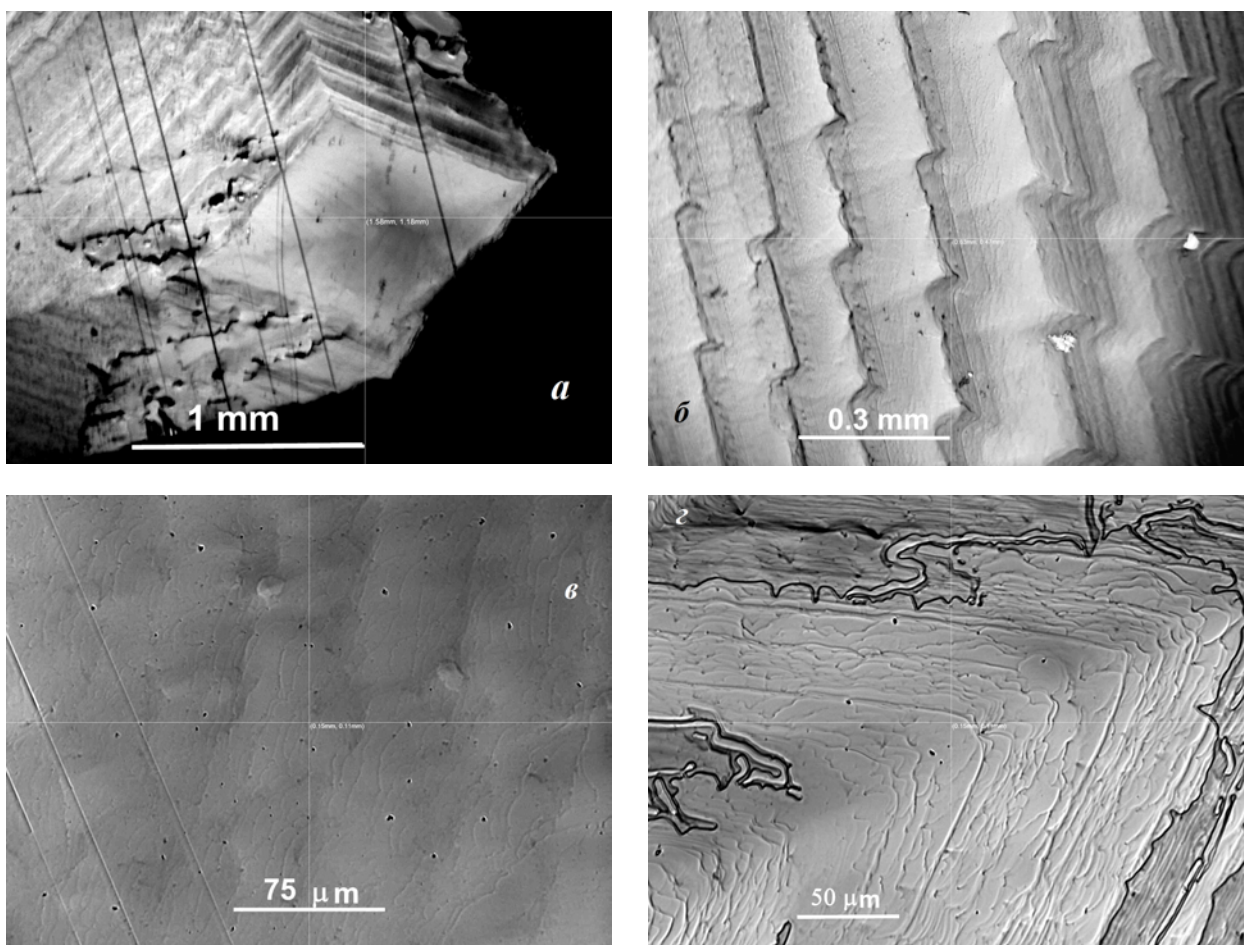


Рис. 2. Оптические микроизображения кристаллов дифенила

квазирегулярной ступенчатой структурой. В данном случае ступени роста с относительно линейным краем сменяются ступенями, у которых краевая линия случайным образом колеблется вдоль кристаллографического направления. Подобная картина наблюдается и на монокристаллах нафталина.

При анализе оптических микроизображений поверхности полученных кристаллов дифенила и нафталина отмечена общая закономерность: на верхней грани, обращенной при росте к газовой фазе, наблюдаются гладкие области с относительно низким содержанием дефектов, с другой стороны нижняя грань более дефектная и практически вся в сильной степени шероховатая. Микроизображения гладких областей приведены на рис. 2 в и рис. 3 в (в поле зрения изображения на рис. 3 в проецируется топография нижней грани).

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Внутри закрытой ростовой камеры идет непрерывное перераспределение вещества: с одной стороны — испарение этанола из раствора и кон-

денсация его паров в воду, с другой стороны конденсация паров воды в раствор. Таким образом, раствор в сосуде начинает насыщаться по отношению к ароматическому соединению и это вызывает дальнейшее образование и рост кристаллов. Данный способ получения кристаллов является разновидностью метода изотермического испарения растворителя.

Плотность кристаллов дифенила и нафталина при комнатной температуре (см. таблицу) выше, чем у воды и этилового спирта (0.789 г/см^3 [6]), поэтому их плавучесть на межфазной границе жидкость — воздух осуществляется за счет сил поверхностного натяжения. В этом случае геометрические условия среды (плоская граница раздела фаз) обуславливают рост кристаллов преимущественно в плоскости поверхности раствора. Активные ростовые процессы в основном идут на нижней грани и на торцах кристалла, т.е. там, где обеспечивается приток вещества из раствора за счет смачивания. Видимо по этой причине нижняя грань кристаллов дифенила и нафталина обнару-

живается более дефектной, чем верхняя. Как видно из рис. 2, 3, монокристаллы дифенила и нафталина обладают выраженной зонарно-секториальной структурой, развитие которой, главным образом, определяется послойным механизмом роста. Согласно литературным данным [7], такой сценарий роста кристаллов есть следствие спонтанной кристаллизации при линейном изменении пересыщения, что согласуется с условиями вышеописанной ростовой методики.

Процесс образования плоских кристаллов на межфазной границе жидкость — воздух из раствора при непрерывном испарении одного и конденсации другого растворителя относится к явлениям адсорбции. Попробуем объяснить данное явление, исходя из представлений о поверхностной активности веществ.

По отношению к воде дифильные молекулы этилового спирта являются поверхностно-активными, а молекулы неполярных углеводородов (в нашем случае дифенил и нафталин) гидрофобны. С другой стороны, по отношению к неполярным

углеводородам на границе с воздухом молекулы этанола являются поверхностно неактивными [8, 9]. Это приводит к тому, что при увеличении концентрации воды в объеме раствора в поверхностном слое начинает расти концентрация ароматической компоненты. В данной трехкомпонентной системе молекулы ароматического соединения, судя по всему, становятся поверхностно активными, и, вследствие чего, могут образовывать поверхностные монослои [9]. Когда на поверхности раствора концентрация молекул достигает определенного критического значения, происходит образование зародышей и их дальнейший рост.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Д. Ю. Паращуку — руководителю лаборатории фотофизики органических наноматериалов физического факультета МГУ за содействие в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симон Ж., Андре Ж. — Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 344 с.

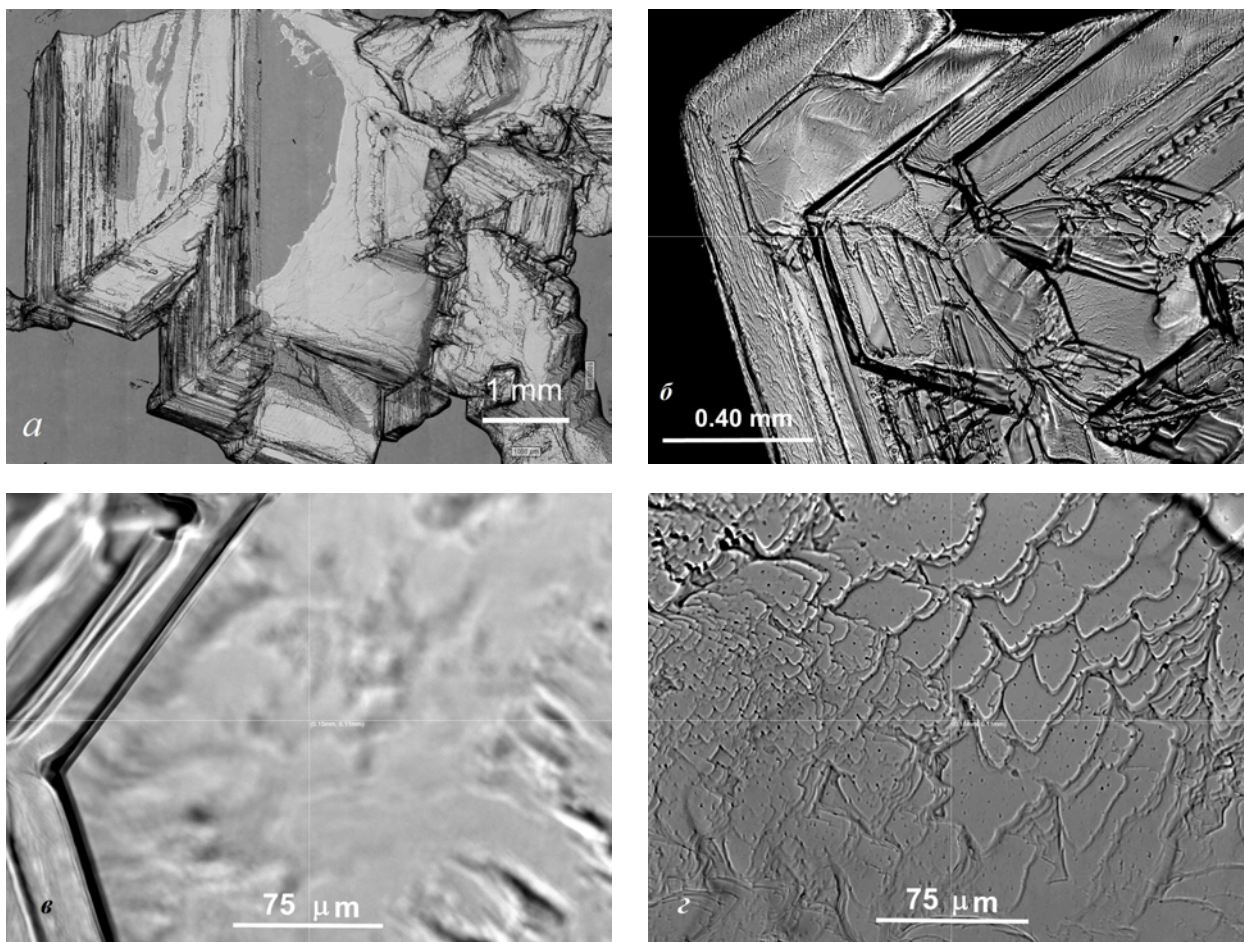


Рис. 3. Оптические микроразображения кристаллов нафталина

2. *Warta W., Karl N.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P.1172.
3. *de Boer R. W. I., Gershenson M. E., Morpurgo A. F., et al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 2004. № 6. V. 201. P. 1302—1331.
4. *Inada Y., et al.* // Synth. Met. 2011. V. 161. № 17—18. P. 1869—1877.
5. *Shang H., et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2012. V. 14. P. 869—874.
6. *Рабинович В. Я., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
7. *Тимофеева В. А.* Рост кристаллов из растворов — расплавов. М.: Наука, 1979. С. 212.
8. *Рибиндер П. А., Щукин Е. Д.* // УФН. 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 1.
9. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.

Постников Валерий Анатольевич — к.х.н., доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (ДонНАСА); тел.: +38(0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru

Postnikov Valeriy A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, doctoral of the Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture; tel.: +38(0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru