

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

Кулишов Артем Андреевич

**ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ЛИНЕЙНЫХ
СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ ИЗ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ
СЕМЕЙСТВ АЦЕНОВ И ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ**

Специальность 1.3.20 (01.04.18) – «Кристаллография, физика кристаллов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Постников Валерий Анатольевич

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Кристаллы линейных сопряженных олигомеров для органической электроники и фотоники	12
1.2. Методы выращивания органических кристаллов.....	14
1.2.1. Рост из растворов	14
1.2.2. Рост из паровой фазы.....	16
1.2.3. Рост из расплавов	19
1.3. Свойства линейных олигофениленов	20
1.4. Свойства линейных аценов	24
1.5. Рост и структура кристаллов линейных аценов.....	28
1.6. Рост и структура кристаллов линейных олигофениленов	33
1.7. Поверхностные свойства кристаллов и зародышеобразование	39
Выводы к главе 1	47
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
2.1. Материалы	49
2.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия	51
2.3. Определение растворимости линейных олигомеров.....	52
2.4. Рост кристаллов из растворов	54
2.5. Рост в условиях парового физического транспорта	56
2.6. Экспериментальное определение энтальпии сублимации	60
2.7. Микроскопия	64
2.8. Рентгеноструктурный анализ (РСА)	64
2.9. Исследование поверхностных свойств	65
2.10. Расчет поверхностной энергии граней кристаллов	66
2.11. Спектры поглощения и фотолюминесценции	66
ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, РОСТ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	67
3.1. Линейные ацены.....	67

3.1.1. Уточнение параметров фазовых переходов и исследование термической стабильности методами ДСК и ТГА.....	67
3.1.2. Растворимость антрацена и тетрацена.....	71
3.1.3. Рост кристаллов из растворов.....	74
3.1.4. Рост кристаллов и определение энтальпии сублимации в условиях парового физического транспорта	79
3.1.5. Уточнение структуры кристаллов методом РСА. Анализ кристаллического строения	101
3.2. Линейные олигофенилены	114
3.2.1. Уточнение параметров фазовых переходов и исследование термической стабильности методами ДСК и ТГА.....	114
3.2.2. Рост кристаллов из растворов.....	117
3.2.3. Выращивание кристаллов методом ПФТ в градиентном температурном поле	136
3.2.4. Выращивание кристаллов методом ПФТ в двузонном температурном поле	139
3.2.5. Уточнение структуры кристаллов методом РСА. Анализ кристаллического строения	146
Выводы к главе 3.....	155
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ	160
4.1. Поверхностные свойства кристаллов и растворов	160
4.2. Термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов.....	164
Выводы к главе 4.....	179
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	182
БЛАГОДАРНОСТИ	185
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	186
СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	215
Приложение	221

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

2А – нафталин;

3А – антрацен;

4А – тетрацен;

5А – пентацен;

2Р – дифенил;

3Р – *пара*-терфенил;

4Р – *пара*-кватерфенил;

5Р – *пара*-квинкифенил;

6Р – *пара*-сексифенил;

DMPC – 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацен;

ВТО – вакуумное термическое осаждение;

ТГА – термогравиметрия;

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия;

ОПТ – органический полевой транзистор;

ПФТ – паровый физический транспорт;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ХБ – хлорбензол;

3ХБ – 1,2,4-трихлорбензол;

ТГФ – тетрагидрофуран;

DMFA - N, N-диметилформамид.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Среди различных классов органических сопряженных молекул линейные олигомеры представляют большой интерес для органической электроники и фотоники как материалы, на основе которых методами роста из растворов или из пара можно получить масштабные монокристаллы с низким содержанием дефектов и примесей [1,2]. Для всестороннего исследования свойств и разработки на их основе оптоэлектронных устройств с высокими рабочими характеристиками необходимы качественные кристаллы размером порядка 1 см (0.2÷2 см).

Для получения монокристаллов наиболее привлекательными с точки зрения простоты реализации и малой затратности являются методы выращивания из растворов, для которых решающим фактором выступает растворимость олигомера в условиях роста. Однако по мере увеличения количества n сопряженных звеньев в молекуле растворимость стремительно снижается, что является серьезным препятствием для применения растворных методов выращивания кристаллов. Для получения масштабных монокристаллов плохо растворимых сопряженных олигомеров можно использовать методы выращивания в условиях парового физического транспорта (ПФТ). В сравнении с растворными методами, в условиях ПФТ кристаллы формируются быстрее и с существенно более низким содержанием примесей. При этом паровые методы характеризуются своим набором требований: устойчивость соединения к высокой температуре, необходимый для роста кристаллов уровень давления насыщенных паров и др. В целом, особенности зарождения и роста кристаллов линейных сопряженных олигомеров в зависимости от молекулярного строения и условий ростовой среды в настоящее время еще мало изучены.

В настоящее время для органической электроники синтезирован целый ряд соединений на основе различных семейств линейных сопряженных молекул, состоящих из одного или нескольких видов строительных блоков, связанных между собой жестким или гибким способом. При кристаллизации каждого

конкретного соединения проявляются общие и индивидуальные особенности молекулярной системы. Однако влияние формы молекулы и её конформационной гибкости на особенности кристаллизации и способность к формированию масштабных монокристаллов в настоящее время ещё мало изучено. Очевидно, что в основу решения данной проблемы необходимо полагать семейства молекул с наиболее простой симметричной формой.

Для исследования были выбраны две группы линейных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов:

I) ацены – полициклические ароматические углеводороды на основе кратного сопряжения бензольных колец с общим членом ряда $C_{4n+2}H_{2n+4}$;

II) олигофенилены – полициклические ароматические углеводороды на основе кратного сопряжения фенильных групп в *para*-положении с общим членом ряда $C_{6n}H_{4n+2}$.

В отношении молекулярного строения линейные ацены характеризуются наличием жесткой формы с ромбической симметрией D_{2h} , а олигофенилены – гибкой конформационной структурой, допускающей вращение сопряженных фенильных групп относительно друг друга, при этом только плоская конфигурация олигофениленов имеет симметрию D_{2h} , а в общем случае молекулы будут иметь более низкую симметрию вплоть до ассиметричного состояния (C_1). Роль конформации молекул при кристаллизации для семейства олигофениленов ещё не изучена и по этой причине их выбор как родственной группы для сравнения с жесткими безконформационными аценами представляется обоснованным для анализа взаимосвязи «структура молекулы – рост и структура кристаллов».

В связи с вышеизложенным настоящая работа посвящена разработке и развитию эффективных методов получения кристаллов линейных сопряженных олигомеров на примере аценов и олигофениленов для органической электроники и фотоники, а также выявлению взаимосвязи между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

Цель работы: Выявление закономерностей влияния молекулярного строения линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов на рост кристаллов для решения фундаментальных и прикладных задач электроники и фотоники.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи:**

- исследовать термическую стабильность и уточнить параметры фазовых переходов исследуемых веществ;
- определить методы и условия получения монокристаллов;
- уточнить параметры структуры кристаллов;
- исследовать поверхностные свойства растворов и кристаллов;
- проанализировать условия зародышеобразования кристаллов с учетом кристаллического строения и анизотропии поверхностной энергии;
- выявить взаимосвязь между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

Научная новизна

1. Впервые для исследуемых высших линейных олигофениленов и аценов определены и отработаны эффективные методы выращивания из растворов и пара плоских монокристаллов сантиметрового масштаба.

2. Впервые для рассматриваемых групп линейных молекул проведено сравнительное исследование зарождения и роста кристаллов в условиях ПФТ в классическом исполнении (градиентное температурное поле) и с двумя температурными зонами. Установлено, что двузонный метод позволяет точнее управлять параметрами роста и значительно превосходит по качеству получаемых кристаллов классический градиентный способ.

3. В ходе исследования особенностей роста кристаллов пентацена в условиях парового физического транспорта были выделены и впервые исследованы методом РСА игольчатые кристаллы сантиметрового масштаба производного пентацена - 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена.

4. Впервые установлено, что при выращивании из пара в приблизительно одинаковых условиях роста морфологическое качество

кристаллов линейных аценов выше, чем у кристаллов линейных олигофениленов.

5. Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях метода ПФТ. Его состоятельность подтверждена хорошим согласием полученных результатов для нафталина, антрацена и тетрацена с литературными сведениями.

6. Впервые получены экспериментальные значения поверхностной энергии развитой грани (001) выращенных кристаллов исследуемых веществ методом контактного угла смачивания.

7. На основе классической термодинамической теории зародышеобразования с учетом поверхностной энергии граней (100), (010), (110), (001), рассчитанной в приближении метода атомного силового поля OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), и кристаллического строения впервые определены критические размеры зародышей кристаллов линейных олигофениленов и аценов при образовании из растворов и паровой фазы и определены граничные условия для образования монослойных кристаллических агрегатов.

Практическая значимость работы

1. Развита эффективные методы выращивания кристаллов линейных аценов и олигофениленов из растворов и паровой фазы, позволяющие получать монокристаллические образцы в масштабе ~ 1 см для фундаментальных и прикладных задач электроники и фотоники.

2. Предложенный новый термогравиметрический метод определения энтальпии сублимации в условиях выращивания кристаллов методом ПФТ путем измерения потери массы навески, температуры в окрестности источника вещества и длительности процесса, за счет своей простоты и доступности может быть применен для изучения процессов кристаллизации новых и малоизученных органических молекул.

3. Полученные условия зародышеобразования кристаллов представляют интерес для развития методов формирования из растворов и паровой фазы ультратонких (в пределе один монослой) монокристаллических пленок органических молекул, обладающих полупроводниковыми свойствами, при разработке оптоэлектронных устройств.

Личный вклад соискателя

Автором собраны и проанализированы литературные данные по теме диссертации. Изучена растворимость соединений. Сконструированы и изготовлены ростовые установки. Проведены ростовые эксперименты и получены монокристаллы. Проведены исследования морфологии кристаллов методами оптической и конфокальной микроскопии, изучены поверхностные свойства растворов и выращенных кристаллов, выполнены структурные исследования на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600. При личном участии автора проведены термоаналитические исследования методами ДСК и ТГА, выполнены монокристалльные рентгенодифракционные эксперименты, проведена обработка и анализ структурных данных с помощью программного пакета Mercury, рассчитана поверхностная энергия и проанализированы условия зародышеобразования кристаллов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. С помощью методов выращивания из растворов возможно получение монокристаллов линейных аценов ($n \leq 4$) и олигофениленов ($n \leq 5$) сантиметрового масштаба.

2. Методом ПФТ можно получать монокристаллы линейных олигофениленов ($n \leq 6$) сантиметрового масштаба.

3. Для условий роста кристаллов методом ПФТ в квазистационарном приближении для малых температурных интервалов энтальпию сублимации с малой поправкой можно определить по логарифмической зависимости интенсивности потери массы навески от обратной температуры.

4. По характеру осаждения кристаллов из пара в градиентном тепловом поле можно установить ширину области метастабильности пересыщенного

пара относительно равновесного состояния при температуре источника для определения условий роста кристаллов в двузонном тепловом поле.

5. Предложенный двузонный метод роста кристаллов в условиях ПФТ является более эффективным в сравнении с классическим градиентным способом.

6. Бесконформационные молекулы, ацены, при выращивании дают более крупные и морфологически качественные плоские монокристаллы в сравнении с конформационно гибкими олигофениленами.

Апробация результатов

Основные результаты работы представлены в качестве устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях: Седьмая (2017) и Восьмая (2019) Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, НИТУ "МИСиС"; Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", 2018 г., г. Москва; 12 ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированного состояния, 29-30 октября 2019, Черноголовка; LI (2018), LII (2019) и LIV (2020) школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, С.-Петербург; Девятый международный научный семинар «Современные методы анализа дифракционных данные и актуальные проблемы рентгеновской оптики», 1-11 июля 2020, Москва – С.-Петербург; VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 5-9 октября 2020, г Суздаль; X (2018) и XI (2021) Международные научные конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Суздаль (2018), Иваново (2021); International conference “Mechanisms and non-linear problems of a nucleation and growth of crystals and thin films” (MGCTF’19), 1-5 July 2019, Saint Petersburg; Российская научно-техническая конференция с международным участием «Инновационные технологии в электронике и приборостроении

(«РНТК ФТИ - 2020»)), 16-17 апреля 2020, Москва; The 2nd International Online Conference on Crystals, 10-20 November, 2020, MDPI.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и тезисы 21 доклада на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и основных выводов, списка литературы и приложения. Общий объем работы 221 страниц. Диссертация содержит 98 рисунков и 28 таблиц. Список цитируемой литературы включает 263 наименования.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кристаллы линейных сопряженных олигомеров для органической электроники и фотоники

Получение сопряженных органических полимеров (рисунок 1.1, а), обладающих полупроводниковыми свойствами, послужило мощным стимулом для развития нового междисциплинарного направления – органическая электроника [3–6]. Когда полимеры состоят из большого количества строительных блоков, связанных повторяющимся образом, олигомеры или короткие молекулы представляют собой их низшие гомологи, поскольку они будут содержать только одно или несколько таких звеньев. Нет смысла определять границу между олигомерами и полимерами с точки зрения их молекулярной массы, но ключевой особенностью, безусловно, является то, что увеличение размера олигомера изменяет его физические свойства до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое предельное значение [7].

Структурно полимеры являются аморфными или частично-кристаллическими материалами с высокой долей беспорядочной фазы и различных примесей (рисунок 1.1, б). На основе же олигомеров могут формироваться кристаллы с наличием дальнего порядка, а в некоторых случаях степень структурного совершенства может быть столь высока, что размеры монокристаллических образцов с наличием четкой огранки могут достигать сантиметровых масштабов. По этой причине в развитии органической электроники линейные олигомеры играют важную роль, поскольку на их основе, в отличие от сопряженных полимеров, можно формировать методами роста из растворов и пара качественные кристаллы с низким содержанием структурных дефектов и примесей [8–10]. Высокое структурное совершенство кристаллов необходимо с одной стороны для достижения максимально высоких показателей эффективности оптоэлектронных свойств (например, подвижность электрических зарядов), а с другой – для тщательного исследования строения сопряженной молекулы и характера её взаимодействия с ближайшим

окружением методами монокристалльной рентгеновской дифракции. Из этого следует, что важным мотивом для исследования олигомеров является установление взаимосвязи между химической природой строительной единицы и длиной цепи с одной стороны, и особенностями кристаллизации, кристаллической структурой и физическими свойствами, с другой.

Простейшим сопряженным олигомером является олигоен или олигоацетилен, состоящий из чередующейся последовательности двойных и однократных связей с π - π взаимодействием, простирающимся по всей молекуле (рисунок 1.1, а). Другие примеры включают сопряженные между собой ароматические строительные блоки, такие как бензол, тиофен, пиролл или гибридные конструкции, например, на основе олефиновых и ароматических групп, таких как стильбен и высшие фениленвинилены (рисунок 1.1, а).

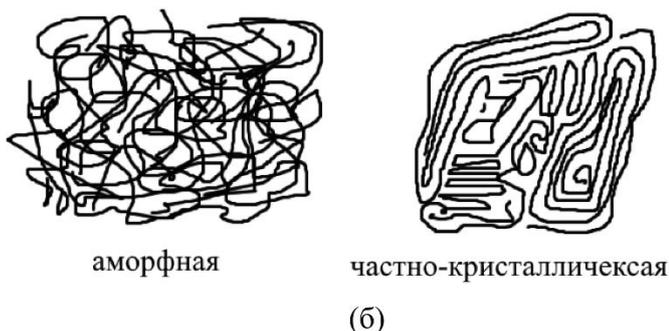
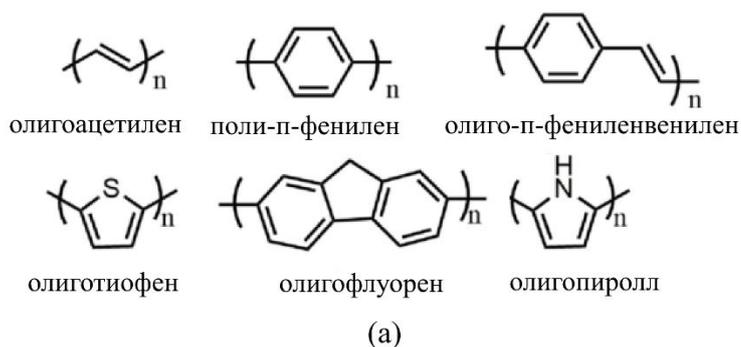


Рисунок 1.1 - Химические формулы ряда сопряженных полупроводниковых полимеров (а) и схематическое изображение типичных полимерных структур (б)

Линейная форма молекул обуславливает два основных типа упаковки в кристаллах: слоистый - в виде стопки параллельных монослоев (рисунок 1.2, а) и в виде кирпичной кладки (рисунок 1.2, б) [11]. В первом случае имеет место 2D анизотропный характер роста, приводящий к формам кристаллов в виде

пленок и пластин, во втором случае – одномерная анизотропия роста служит причиной формирования линейной формы кристаллов в виде игл и стержней. Это одна из наиболее важных особенностей монокристаллов на основе линейных сопряженных олигомеров, а её использование имеет решающее значение для создания высокопроизводительных устройств и изучения механизмов переноса заряда. Такая структурная анизотропия приводит к анизотропии физических свойств кристаллов.

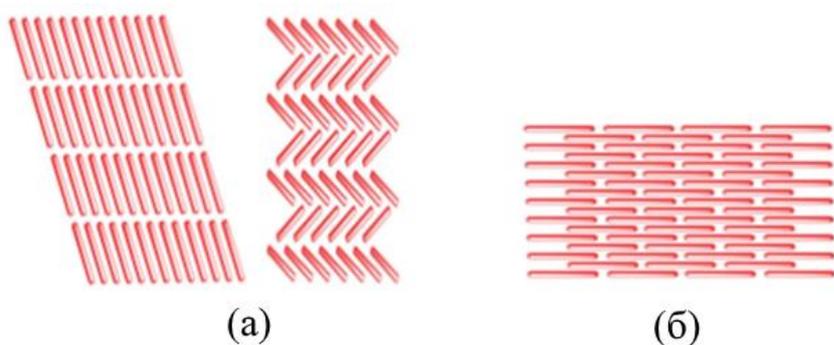


Рисунок 1.2 - Мотивы упаковки линейных молекул в кристаллах: а – слоистый, б – по типу кирпичной кладки

1.2. Методы выращивания органических кристаллов

Для получения кристаллов сопряженных линейных молекул в основном применяются методы роста из растворов и паровой фазы, расплавные же методики применяются реже и в основном для коротких молекул, благодаря их низкой температуре плавления. Ниже рассмотрены основные, известные в литературе, методы выращивания органических кристаллов.

1.2.1. Рост из растворов

Метод медленного изотермического испарения растворителя. Данный метод является наиболее простым и поэтому, как правило, наиболее часто применим для выращивания монокристаллических образцов даже в исследовательских группах не специализирующихся на исследованиях процессов роста кристаллов [12,13]. Большинство кристаллов новых органических веществ получены именно этим методом с целью расшифровки кристаллической структуры методом монокристалльного рентгенодифракционного анализа [14]. В данном методе используются летучие

органические растворители, которые в процессе роста при постоянной температуре медленно испаряются и тем самым обеспечивается пересыщение раствора – движущая сила кристаллизации. В данных условиях зародыши образуются спонтанно, вырастая затем в кристаллы, размеры которых достаточны для рентгенодифракционного эксперимента. Метод широко применяется для получения монокристаллических пленок с целью изготовления на их основе полевых транзисторов [15,16]. К минусам данной методики можно отнести длительный срок роста кристаллов (20-30 суток), а также невысокую эффективность получения образцов монокристаллов сантиметрового масштаба по причине образования большого количества конкурирующих центров роста.

Метод медленного изохорного охлаждения. Метод подходит для органических веществ с низкой растворимостью при комнатной температуре [17,18]. Для большинства веществ по мере повышения температуры увеличивается растворимость, что позволяет для плохо растворимого соединения при определенной температуре достичь удовлетворительного значения данного параметра. Затем подготовленный гомогенный раствор в процессе медленного охлаждения в замкнутом объеме достигает пересыщенного состояния, при котором спонтанно образуются зародыши кристаллов, а далее по мере охлаждения раствора из них формируются кристаллы [12,19,20] (рисунок 1.3, а). В данном методе в подготовленный при высокой температуре раствор можно вводить затравку кристалла, которая по мере охлаждения раствора разрастается. Таким образом были выращен кристалл сантиметрового масштаба тиофен – фениленового олигомера [2] (рисунок 1.3, б). Поскольку скорость охлаждения раствора в данном методе, как правило, невысокая (~ 0.1 К/ч), то период ростового цикла тоже достаточно большой (20 – 30 суток). Большой проблемой данного метода является фильтрация от механических примесей нагретого до высокой температуры насыщенного раствора.

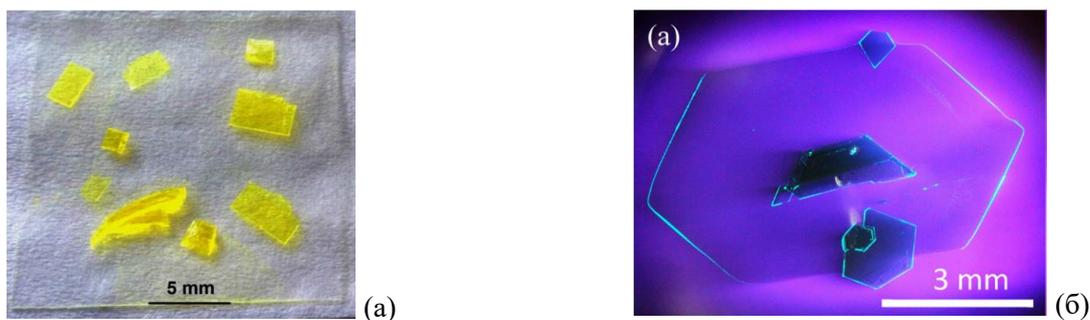


Рисунок 1.3 - Кристаллы тиофен – фениленовых олигомеров, выращенных методом медленного изохорного охлаждения, представленные в работах [12] (а) и [2] (б)

Метод «растворитель–осадитель». В данном методе обеспечивается условие медленной диффузии паров осадителя в раствор при постоянной температуре. В качестве осадителя выбирается *сольватобный* растворитель, т. е. такой, в котором исследуемое органическое вещество практически не растворяется. Т. о. пересыщение раствора происходит постепенно, причем движущая сила кристаллизации максимальна на межфазной границе жидкость – пар. По этой причине высока вероятность образования и роста кристаллов на данной межфазной границе. Кроме того, дополнительным стабилизирующим фактором для флотации более плотных, чем раствор, кристаллов на поверхности раствора является избыток осадителя в приповерхностном слое, что, видимо, приводит к снижению смачиваемости поверхности кристалла раствором. Как правило, формирующиеся на границе раздела фаз кристаллы разрастаются в форме широких пленок или пластинок зачастую с гладкой поверхностью [12,21,22]. Также с помощью данного метода были получены игольчатые кристаллы сантиметрового масштаба новых сопряженных линейных олигомеров [13,23]. Для получения кристаллов сантиметрового масштаба период роста значительно меньше, чем у вышеперечисленных методов. Однако метод выращивания не эффективен для веществ с низкой растворимостью в основном растворителе.

1.2.2. Рост из паровой фазы

Кристаллы органических линейных сопряженных молекул имеют более низкие температуры плавления, чем неорганические вещества и в большинстве случаев начинают возгоняться с той или иной интенсивностью за 50 – 100 градусов до точки плавления. В связи с этим паровые методы роста

представляют большой интерес для получения органических кристаллов. Как видно на схематической фазовой диаграмме (рисунок 1.4), прямой переход твердое тело - пар происходит при более низкой температуре, чем переход жидкость - пар, что обеспечивает более низкое давление насыщенных паров. Поэтому, если давление в системе понизить, то можно перевести твердое вещество в газообразное состояние при более низких температурах, чем точка плавления [24,25]. Если в зоне возгонки и сублимации вещества использовать градиентное температурное поле, то давление насыщенного пара с понижением температуры также снижается (рисунок 1.4). По этой причине насыщенный пар, попадая в более холодную область, становится пересыщенным и соответственно возникают условия для образования и роста кристаллов.

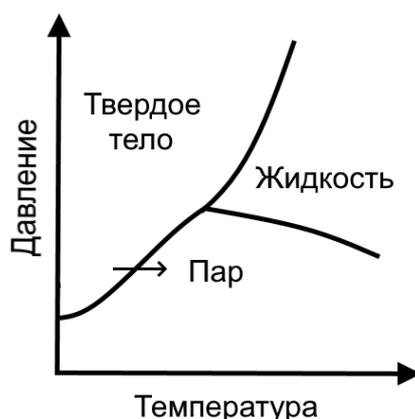


Рисунок 1.4 - Схематическая фазовая P-T диаграмма

Паровый метод Бриджмена является одним из первых паровых методов для получения крупных образцов органических кристаллов [26]. В данном методе (в оригинале “vapor-Bridgman growth”) образец в вакуумированной стеклянной ампуле помещается в печь с градиентом температурного поля [27,28]. При нагреве происходит испарение вещества и последующая кристаллизация в более холодной части ампулы. С использованием данного метода был выращен объемный монокристалл тетрацена (рисунок 1.5) [29]. В полученном образце наблюдалось большое количество дефектов – трещин, ориентированных в направлении [100], которое приблизительно соответствовало конической оси кристалла (рисунок 1.5).

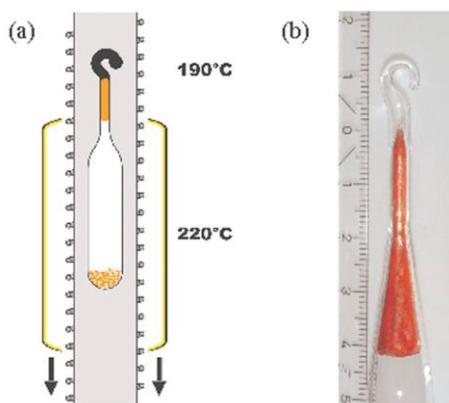


Рисунок 1.5 - Схема выращивания кристалла тетрацена паровым методом Бриджмена и полученный образец монокристалла (справа) [29]

Метод парового физического транспорта (ПФТ) впервые был применен в работах Клока и др. в 1990-х годах для выращивания органических монокристаллов на основе линейных сопряжённых молекул [1,30]. Впоследствии данный метод стал одним из самых популярных для получения органических кристаллов плохо растворимых молекул [10,31–36]. Как видно на рисунке 1.6, установка ПФТ состоит из цилиндрической печи (кварцевая труба) с неоднородной намоткой нагревательной спирали и размещаемой внутри ростовой кварцевой трубки с открытыми концами. Исходный материал размещается в области с максимальной температурой для возгонки вещества, паровая фаза которого затем транспортируется газом-носителем в низкотемпературную область, где происходит образование и рост кристаллов. Для получения монокристаллов высокого качества обычно используют газ-носитель, такой как Ar, N₂, He, H₂ [37]. Температура наиболее горячей области, где расположен источник с веществом, влияет на скорость возгонки и тем самым является управляющим параметром при выращивании кристаллов. Когда температура источника с веществом немного выше точки сублимации, тогда процесс роста будет медленным, что способствует образованию крупных кристаллов с высоким структурным совершенством [8,38]. Изменение температурного профиля может привести к изменению морфологии кристаллов или кристаллической структуры в случае полиморфизма [39].

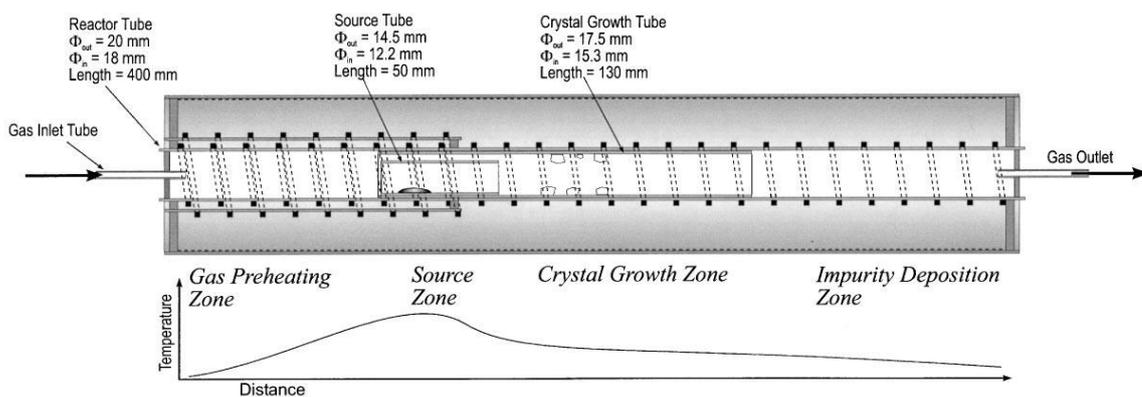


Рисунок 1.6 - Схема установки для получения кристаллов методом парового физического транспорта [30]

Из-за различного фазового поведения основного вещества и находящихся в нем примесных фракций в условиях ПФТ отдельные компоненты будут кристаллизоваться в разных температурных областях, что позволяет получать кристаллы с крайне низким для ростовых методов содержанием примесей [33,40,41]. Так же, учитывая данную особенность метода, можно проводить легирование кристаллов или сокристаллизацию [42,43].

1.2.3. Рост из расплавов

Расплавные методы роста кристаллов применимы для веществ, стабильных в жидком состоянии выше температуры плавления. Для некоторых органических веществ (нафталин, дифенил, антрацен, *para*-терфенил) данные методы позволяют получать объемные монокристаллы размером до 10 см [44,45]. Поэтому расплавные методы, как правило, применяются для получения сцинтилляционных кристаллов, используемых для изготовления детекторов короткопробежных ионизирующих излучений [46]. Отличительная особенность получаемых кристаллов – отсутствие огранки и наличие большого количества дефектов. Также стоит отметить, что эти методы требуют большого количества сырья, тщательной его очистки, вакуумирования и герметизации ампул с веществом, а также сравнительно дорогого и сложного оборудования [47–49]. Разумеется, данные требования не просто удовлетворить для дорогостоящих веществ с числом сопряженных звеньев в молекуле $n \geq 4$ и соответственно с относительно высокой температурой плавления. Поэтому расплавные методы

роста в основном используются для коммерчески доступных и сравнительно недорогих молекул с числом сопряженных групп $n = 2 \div 3$, таких как нафталин, дифенил, антрацен, *пара*-терфенил, *транс*-стильбен и др.

Зонная плавка - распространенный метод выращивания и очистки кристаллов органических веществ [50]. Ростковая система поддерживается в атмосфере инертного газа, который защищает материал от агрессивного воздействия среды при высокой температуре воздуха. Установка зонной плавки состоит из нескольких близко расположенных нагревателей для создания узкой зоны расплава [37,51]. Метод зонной плавки считается одним из наиболее эффективных методов получения сверхчистых монокристаллов [47,52]. Также для получения крупных образцов органических монокристаллов применяются методы **Бриджмена** [48] и **Чохральского** [49,53].

Молекулярные кристаллы на основе молекул из семейств линейных аценов и олигофениленов в органической электронике хорошо известны и представляют большой интерес, благодаря тому, что первые обладают хорошими полупроводниковыми и фотопроводящими свойствами, а вторые являются высокостабильными синими излучателями с высоким внешним квантовым выходом люминесценции. Рассмотрим подробнее физико-химические свойства соединений данных гомологических семейств.

1.3. Свойства линейных олигофениленов

Среди различных семейств полупроводниковых органических молекул линейные олигофенилены (nP) известны как высокостабильные соединения, сохраняющие устойчивость в расплаве при температурах выше точки плавления [54]. Соединения с двумя (дифенил) и тремя (*пара*-терфенил) фенильными группами представляют большой интерес в качестве кристаллов как эффективные органические сцинтилляторы [17,46,55,56], а вещества с числом фенильных колец в структуре молекулы $n \geq 4$ – эффективные оптические синие излучатели, обладающие высоким квантовым выходом фотолюминесценции [57,58].

В таблице 1.1 представлены параметры фазовых переходов линейных олигофениленов. Как видно, для высших олигофениленов, 5P и 6P, наблюдается наличие мезоморфного жидкокристаллического состояния, существующего в интервале около 30 градусов выше соответствующей температуры плавления. Также интересной особенностью линейных олигофениленов является наличие низкотемпературных полиморфных переходов, которые для 5P и 6P, по-видимому, ещё остаются не исследованными.

Таблица 1.1 - Параметры фазовых переходов линейных олигофениленов

nP	M , г/моль	$T_m / \Delta H_m$, °C / кДж/моль	$T_{tr} / \Delta H_{tr}$, °C / кДж/моль	$T_{lq} / \Delta H_{lq}$, °C / кДж/моль
2P	154.2	69.0 / 18.756 [59] 69.2 / 19.7 [60] 68.4 / 18.66 [61]	(II-I) 232.7 / 0.005 [62] (II-III) 256.3 / 15E-3 [63]	-
3P	230.3	209.2 / 35.3 [64] 213.9 / 35.3 [65] 213.2 / 35.5±1.3 [66]	(II-I) 79.6 / 0.304 [67] (II-I) 79.8 / 0.095 [68]	-
4P	306.4	313.6 / 57.6 [69] 314.1 / 37.8 [66] 314.1 / 37.8 [70]	(II-I) 40.1 / 0.414 [70]	-
5P	382.5	386.5 / 42.3 [66]	-	(Nm-Is) 415 / 0.922 [66]
6P	458.6	434 / 32.26 [71]	-	(Sm-Is) 464 / 4.6 [71]

Примечание: M – молярная масса; T_m и ΔH_m – температура и молярная энтальпия плавления; T_{tr} и ΔH_{tr} – температура и молярная энтальпия полиморфного перехода; T_{lq} и ΔH_{lq} – температура и молярная энтальпия ЖК мезоморфного перехода.

В таблице 1.2 представлены литературные данные растворимости в толуоле C_0 , энтальпии сублимации ΔH_s и оптическим свойствам исследуемых линейных олигофениленов. На рисунке 1.7, а на основе значений, взятых из таблицы 1.1, представлен график зависимости растворимости C_0 линейных олигофениленов в толуоле при 20°C от числа n фенильных колец в составе молекулы в полулогарифмических координатах [54]. Как видно, с ростом n падение растворимости олигофениленов носит экспоненциальный характер.

На рисунке 1.7, б представлены данные по энтальпии сублимации ΔH_s , взятые из таблицы 1.2, в виде графика зависимости от числа n фенильных колец. Для 5P и 6P литературные сведения по энтальпии сублимации не обнаружены и поэтому соответствующие значения были оценены по экстраполяции зависимости ΔH_s от числа сопряженных колец n по имеющимся литературным сведениям, которые хорошо укладываются на линейную зависимость: $\Delta H_s = -17.31 + (46 \pm 2) \cdot n$ кДж/моль ($R^2=0.99628$).

Таблица 1.2 - Свойства линейных олигофениленов

nP	C_0 , г/л	ΔH_s , кДж/моль	Оптич. поглощение		Люминесценция		
			$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}} \times 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	Φ_F , %	Ист.
2P	440	77±5 [72,73]	251.5	18.3	304/316	18	[74]
3P	8.5	118 ± 4 [64,75]	280.0	25.0	325/338	93	[74]
4P	0.22	163 ± 5 [76,77]	300.0	39.0	348/365	89	[74]
5P	< 0.1	213 ± 10*	310.0	62.5	360/387	89	[78]
6P	< 0.01	259 ± 12*	317.5	>56.0	383/394	93	[78]

Примечание: C_0 – растворимость в толуоле при 20°C [54]; ΔH_s – энтальпия сублимации; $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум в спектре поглощения и $\epsilon_{\text{макс}}$ – коэффициент экстинкции для растворов хлороформа [54]; $\lambda_{\text{люм}}$ и Φ_F – максимумы в спектре люминесценции и квантовый выход для растворов циклогексана.

* - экстраполяция литературных данных по линейной зависимости от числа колец n (рисунок 1.7, б)

На рисунке 1.7, г представлены графики зависимости положения максимума в спектре поглощения $\lambda_{\text{погл}}$, коротковолнового максимума ($\lambda_{\text{люм},1}$) в спектре люминесценции (черные точки) и 0-0 перехода (λ_{0-0}) для растворов циклогексана в зависимости от длины молекулы. Зависимость $\lambda_{\text{погл}} = f(n)$ нелинейная и близка к логарифмической: $\lambda_{\text{макс}} = 258.9 - 37.9 \cdot \ln(n-1.182)$ нм ($R^2=0.9951$). Как видно, длина волны $\lambda_{\text{люм},1}$ с ростом числа фенильных колец для исследуемых молекул изменяется практически линейно ($\lambda_{\text{люм},1} = (267 \pm 4) + (19.3 \pm 1.0) \cdot n$ нм, $R^2 = 0.9897$), а положение λ_{0-0} изменяется нелинейно по закону, который хорошо экстраполируется логарифмической зависимостью: $\lambda_{0-0} = 277 - 45.12 \cdot \ln(n - 0.704)$ нм ($R^2=0.9946$).

Как видно из таблицы 1.2, по мере увеличения длины молекулы растет квантовый выход люминесценции Φ_F линейных олигофениленов в растворах, приближаясь к 100% для 6Р. Согласно [58] для тонких поликристаллических пленок 6Р величина Φ_F достигает 30% при времени распада люминесценции – 400 пс. Недавние исследования оптических свойств 5Р показали, что для отдельно стоящей монокристаллической пленки величина Φ_F достигает почти 100% [A5].

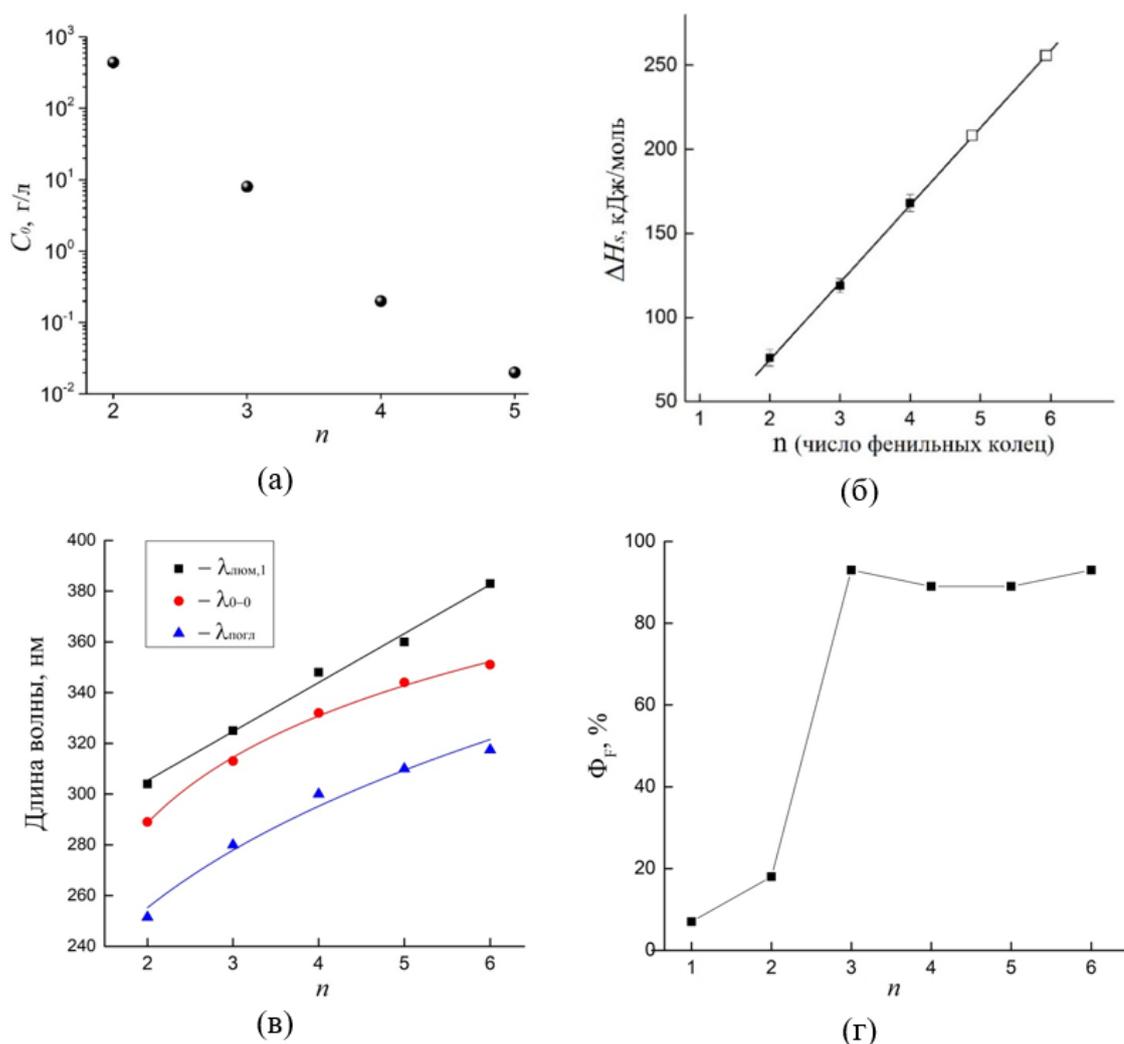


Рисунок 1.7 - Графики зависимости некоторых свойств линейных олигофениленов от длины молекулы (числа фенильных колец n): а - растворимость в толуоле при 20°C; б - экспериментальные значения энтальпии сублимации (белые точки – экстраполяционные значения для 5Р и 6Р по линейной экспериментальной зависимости); в – положения максимума $\lambda_{\text{погл}}$ в спектре поглощения, коротковолнового максимума $\lambda_{\text{люм,1}}$ в спектре люминесценции и 0-0 перехода (λ_{0-0}) в растворах циклогексана [74,78]; г - квантовый выход люминесценции в растворах циклогексана [74,78]

Электрические свойства тонких поликристаллических слоев 4P, 5P и 6P (<50 нм), напыленных методом вакуумного термического осаждения (ВТО), были исследованы в работе [79] методом полевого транзистора. Сообщается, что дырочная подвижность достигала значений $10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Для поликристаллических слоев 3P и 4P толщиной 17-20 мкм также были проведены исследования подвижности время-пролетным методом [80], в результате которых были установлены подвижности двух типов: дырочная – $2.4 \cdot 10^{-5}$ (3P) и $2.0 \cdot 10^{-5}$ (4P) и электронная - $1.1 \cdot 10^{-5}$ (3P) и $1.0 \cdot 10^{-5}$ (4P) $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

1.4. Свойства линейных аценов

Литературные сведения о параметрах фазовых переходов в кристаллах исследуемых соединений приведены в таблице 1.3. В сравнении с олигофениленами у линейных аценов не наблюдается низкотемпературные фазовые переходы, но для тетрацена имеет место полиморфный переход в высокотемпературную кристаллическую фазу, структура которой в литературе ещё не описана. Несмотря на более низкую молярную массу аценов в сравнении с соответствующими гомологами в семействе олигофениленов (2А – 2P, 3А – 3P, 4А – 4P), у первых наблюдается относительно более высокая температура плавления, особенно для тетрацена.

Таблица 1.3 - Параметры фазовых переходов исследуемых аценов

<i>n</i> A	<i>M</i> , г/моль	<i>T_m</i> / ΔH_m °С / кДж/моль	<i>T_{tr}</i> / ΔH_{tr} °С / кДж/моль
2А	128.2	80.4 / 19.1 [81] 81.6 / 19.55 [60] 80.3 / 19.0 [82]	-
3А	178.2	219.9 / 29.8 [83] 218.9 / 31.5 [84] 216.3 / 28.8 [85]	-
4А	228.3	353 / 36.8 [86] 350 / 35.9 [87]	308.7 / 1.2 [86] 308.2 / 1.0 [87]
5А	278.4	-	-

Примечание: *M* – молярная масса; *T_m* и ΔH_m – температура и молярная энтальпия плавления; *T_{tr}* и ΔH_{tr} – температура и молярная энтальпия полиморфного перехода.

Согласно [86], при плавлении тетрацен начинает разлагаться, а величина энтальпии плавления определена, по всей видимости, с некоторой ошибкой в связи с деградацией материала. Для пентацена при нагреве до $\sim 350^\circ\text{C}$ происходит стремительное разложение, из-за чего параметры плавления для данного соединения в литературе не определены.

В таблице 1.4 представлены сведения по энтальпии сублимации линейных аценов. Величины энтальпии сублимации ΔH_s линейных аценов в зависимости от числа сопряженных колец n хорошо аппроксимируются линейной функцией: $\Delta H_s = (17.12 \pm 2.1) + (27.5 \pm 0.6) \cdot n$ кДж/моль, $R^2=0.99284$ (рисунок 1.8, а).

Таблица 1.4 - Энтальпии сублимации ΔH_s исследуемых линейных аценов

nA	Температура T , К	Энтальпия плавления ΔH_s , кДж/моль	Источник
2A	328 – 398	76 ± 2	[88]
	298.15	71 ± 4	[89]
	263 – 343	72.5 ± 0.3	[90]
	270 – 353	72.5 ± 0.1	[91]
	293 – 331	72.3 ± 0.8	[92]
	327	72.8	[93]
	333	71.7	[94]
3A	396 – 421	98 ± 2	[95]
	353 – 432	101.0 ± 0.5	[96]
	353 – 399	94.3	[97]
	423 – 488	94.5	[98]
	340 – 360	98.8 ± 0.4	[99]
	339 – 399	97.6 ± 1.3	[100]
	320 - 355	97.9 ± 0.6	[101]
4A	433 - 483	132.7 ± 2.5	[102]
	433 – 493	128.9	[103]
	377 – 477	125 ± 4	[75]
	313 – 453	126.5	[94]
	386 – 472	126 ± 9	[104]
	399 - 430	125 ± 3	[101]
5A	443-483	156.9 ± 13.6	[104]
	495-530	154 ± 5	[105]

В таблице 1.5 приведены данные о растворимости линейных аценов в растворах толуола и оптические свойства растворов и кристаллических пленок.

Наиболее изученными с точки зрения растворимости в семействе линейных аценов являются нафталин и антрацен [106,107]. Сведений по растворимости тетрацена (при 20 °С) в таких растворителях, как бензол и толуол весьма немного [18,108], а для пентацена данные не обнаружены.

Таблица 1.5 - Растворимость и оптические свойства линейных аценов

nA	C ₀ , г/л	Оптич. поглощение		Люминесценция			
		среда	λ _{макс} , нм	λ _{люм} , нм	Φ _Ф , %	τ _Ф , нс	ист.
2A	413 [106]	изооктан	265 / 275/ 285	-	-	-	[109]
		циклогекс.	-	324/ 336/ 350	23	70	[110]
3A	12 [107]	циклогекс.	341/ 357/ 376	378/ 400/ 425	36	12.5	[74]
4A	0.16 [18]	бензол	418/ 446/ 475	481/ 512/ 552	-	22.6	[74]
		кристалл	475/ 516 [111]	565 / 610 [112]	-	-	-
5A	-	циклогекс.	508/ 549 /587	594/ 648/ 690	8	-	[114]
		кристалл	584/ 662 [111]	-	-	-	-
		кристалл	580/ 680 [113]	775	-	-	[115]

Примечание: C₀ - растворимость в толуоле при 20 °С; λ_{макс} – максимумы в спектре поглощения; λ_{люм}, Φ_Ф и τ_Ф – спектральные максимумы, квантовый выход и время жизни люминесценции.

В отличие от олигофениленов, оптические спектры линейных аценов в растворах имеют выраженную колебательную структуру, состоящую из серии полос, причем длинноволновый максимум в спектре поглощения сильно перекрывается с коротковолновым максимумом в спектре люминесценции [74]. Для растворов приведены данные для трех наиболее интенсивных максимумов.

Если для линейных олигофениленов по мере удлинения молекулы квантовый выход люминесценции Φ_Ф возрастает почти до 100% для 6P, то для аценов наблюдается иная картина. На рисунке 1.8, б представлены данные о Φ_Ф соединений от бензола (n=1) до секстицена (n=6) в растворах циклогексана [114]. Зависимость Φ_Ф(n) имеет максимум, соответствующий антрацену, а при увеличении n величина Φ_Ф стремительно снижается к нулю.

Также, как и низшие линейные олигофенилены, дифенил и *para*-терфенил, низшие ацены, нафталин и антрацен, представляют большой интерес в качестве растворов и кристаллов как сцинтилляционные детекторы [17,55].

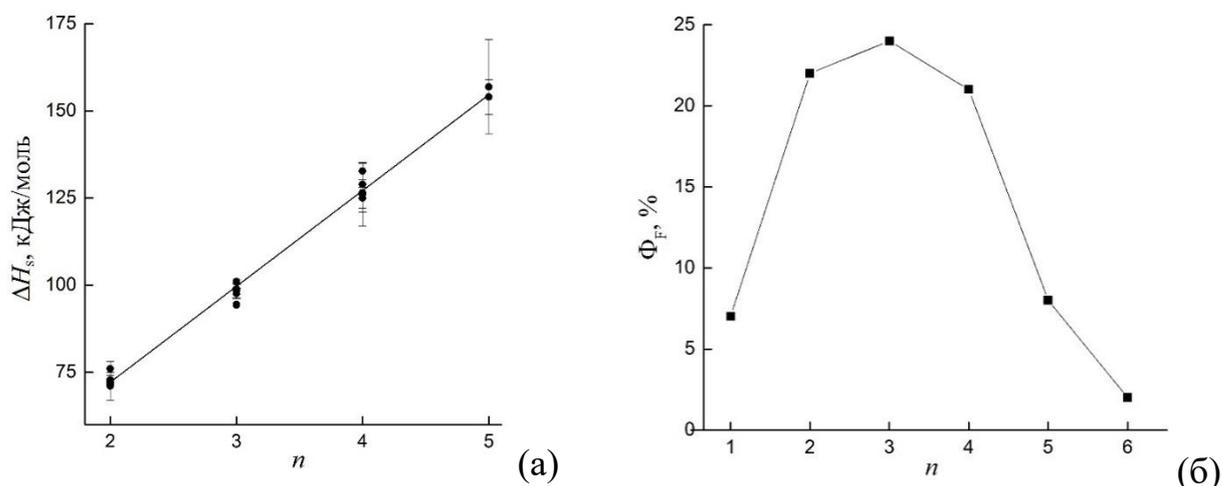


Рисунок 1.8 – Зависимости экспериментальных значений энтальпии сублимации ΔH_s (а) и квантового выхода люминесценции Φ_F в растворах циклогексана (б) от длины молекулы (числа ароматических колец n) линейных аценов [116]

Кристаллы тетрацена являются эффективными органическими полупроводниками дырочного типа, изучение электрических свойств которых ведётся до настоящего времени на протяжении вот уже более 50 лет [116,117]. В качестве активного слоя кристаллы тетрацена применяются при разработке оптоэлектронных устройств (полевые и светоизлучающие транзисторы) [118–123]. Выращенные методом ПФТ плоские монокристаллы тетрацена, благодаря высокому структурному совершенству и минимальному количеству структурных дефектов, в составе полевых транзисторов проявляют наилучшие электрические свойства с максимальной подвижностью дырочного транспорта, достигающей $1.0 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре [119,120,124–126].

Пентацен является одним из наиболее известных полупроводниковых соединений с высокими электрическими свойствами, благодаря чему ему посвящено множество исследований по разработке оптоэлектронных устройств. В полевых транзисторах подвижность μ_h дырочного транспорта в тонких поликристаллических слоях, нанесенных методом ВТО достигает $0.4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [127,128], а в полученных методом ПФТ монокристаллах среднее значение μ_h составляет $2 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [36,129,130]. К сожалению, пентацен менее устойчив к деградации на воздухе и склонен к окислению или потере ароматичности внутренних колец при хранении с образованием 6,13-дигидропентацена [36,131–133]. Тем не менее, пентацен уверенно занимает

свое достойное место в органической электронике и не теряет своей популярности среди исследовательских групп как удобный для отработки исследовательских методик материал [127,134], модельный объект [135], а также основной или легирующий компонент в разработке оптоэлектронных устройств [115,136].

1.5. Рост и структура кристаллов линейных аценов

Рост кристаллов. Рост из расплава крупных кристаллов *нафталина* впервые описан в работе [137] в 1957 г. Кристаллы получали методом **Бриджмена**, подбирая оптимальные форму и размер кристаллизационной ампулы. Благодаря низкой температуре плавления (таблица 1.3), крупные кристаллы *нафталина* в основном получали расплавными методами [44,138]. За счет высокой растворимости в различных органических растворителях в том числе и в спиртах, кристаллы *нафталина* можно выращивать из раствора [139], однако сведения о получении кристаллов сантиметрового масштаба в литературе практически отсутствуют [140,141]. По причине невысокой стоимости и хорошей растворимости *нафталин* является удобным модельным объектом для исследования кинетики роста и массовой кристаллизации [140–143].

Кристаллы *антрацена* получали разными методами, такими как рост из растворов, сублимация из пара и рост из расплава по **Бриджмену** [144]. *Антрацен* обладает удовлетворительной растворимостью в ряде органических растворителей, но плохо растворим в спиртах. Исследования влияния типа растворителя на рост и форму кристаллов *антрацена* представлены в [145–148]. В работе [147] продемонстрирована возможность выращивания ограненных кристаллов размером до 2 см методом быстрого охлаждения раствора; для полученных кристаллов были исследованы электрические свойства методом полевого транзистора.

Целый ряд работ посвящен исследованиям роста кристаллов *антрацена* из паровой фазы (ПФТ) [30,33,144,149–151]. При этом особое внимание уделялось

получению кристаллов высокого структурного совершенства и с минимально возможным количеством примесей.

Объемные кристаллы *антрацена* для сцинтилляционной техники получали **методом Бриджмена** [137,152,153]. Так же для выращивания объемных кристаллов антрацена длиной до 10 см использовали метод зонной плавки [47]. Полученные таким образом кристаллы с помощью данного метода были очищены путем многократной перекристаллизации. Имеются сведения о выращивании однонаправленных кристаллов антрацена длиной 1-2 мм в сверхкритическом флюиде, для оптоэлектронных приложений [154]. Как и *нафталин*, *антрацен* является удобным модельным объектом (благодаря доступности и стабильности материала) для изучения закономерностей образования и роста кристаллов органических линейных олигомеров [21].

Один из наиболее простых способов получения тонких кристаллических пленок *тетрацена* в составе органического полевого транзистора (**ОПТ**) для исследования электрических свойств - это метод **вакуумного термического осаждения** (ВТО) [155,156]. Кристаллические пленки, получаемые данным способом, однородны по толщине, однако характеризуются невысоким структурным совершенством по причине поликристаллического строения с характерным средним размером зерен порядка сотен нанометров.

Из-за низкой растворимости на сегодняшний день основным способом получения монокристаллов *тетрацена* сантиметрового масштаба (0.2 ÷ 2 см) является метод парового физического транспорта [1,30,33,38]. Кристаллы, выращенные этим способом, представляют собой широкие пленки или пластины, развитая грань которых ориентирована в плоскости (001). Для таких кристаллов показатель анизотропии формы, определяемый как отношение толщины к длине, находится в интервале $10^{-3} \div 10^{-5}$.

Как ранее уже было сказано, объемный монокристалл тетрацена конической формы длиной 2 см был выращен **паровым методом Бриджмена** (рисунок 1.5) [29].

В литературе весьма мало сведений о росте кристаллов *тетрацена* из растворов, и совсем нет информации о выращивании кристаллических образцов сантиметрового масштаба. Данные о растворимости *тетрацена* в литературе также практически отсутствуют [18,108]. Стоит отметить, что в первых работах по расшифровке кристаллической структуры *тетрацена* были использованы кристаллы, выращенные из раствора ксилола путем медленного испарения растворителя [14,157]. В указанных работах сообщается о получении тонких кристаллов с развитой гранью (001), но сведения о морфологическом качестве выращенных образцов не представлены. Для *тетрацена* не используются методы роста из расплава, так как он разлагается при плавлении [86].

Кристаллы *пентацена* чаще всего получали в виде тонких поликристаллических пленок методом ВТО на кремниевые подложки для изготовления ОПТ [158–161]. Получение крупных образцов кристаллов *пентацена* из раствора крайне осложнено его низкой растворимости [133,162]. Так же как и *тетрацен*, *пентацен* нестабилен при плавлении, из-за чего невозможно выращивание кристаллов из расплава [86]. Практически единственным доступным способом получения монокристаллов пентацена сантиметрового масштаба является рост из паровой фазы. Особенности роста в условиях ПФТ и форма кристаллов пентацена были исследованы в ряде работ [163,164]. В частности, было установлено наличие нескольких форм (игольчатые, дендритные, пластинчатые) кристаллов пентацена и предложена схема эволюции от одной формы к другой в процессе роста. Особенности роста на подложках в условиях ПФТ пластинчатой и игольчатой форм кристаллов пентацена были исследованы в работах [36,165]. В [36] игольчатая форма кристаллов была идентифицирована как смешанный кристалл пентацена с примесью молекул дигидропентацена, которые образуется из *пентацена* в процессе хранения вещества на воздухе за счет потери ароматичности внутренних колец.

Структура кристаллов линейных аценов. Литературные сведения о кристаллическом строении кристаллов исследуемых линейных аценов приведены в таблице 1.6.

Таблица - 1.6. Литературные сведения о параметрах кристаллической структуры и длине молекул l_n линейных аценов при комнатных температурах

nA	Лит.	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	α , град	β , град	γ , град	Z	V_0 , Å ³	D, г/см ³	h_{001} , Å	l_n , Å
2A	[166]	P2 ₁ /a	8.235	6.003	8.658	90	122.92	90	2	359.281	1.183	7.3	-
	[167]		8.010	5.884	8.536	90	123.45	90		335.673	1.268	7.1	6.7
	[168]		8.2128	5.9727	8.6745	90	123.388	90		355.282	1.198	7.2	6.5
	[169]		8.0348	5.8899	8.565	90	123.59	90		337.648	1.261	7.1	6.5
	[170]		8.256	5.983	8.677	90	122.729	90		360.559	1.181	7.3	6.7
3A	[171]	P2 ₁ /a	8.562	6.038	11.184	90	124.70	90	2	475.35	1.245	9.2	9.1
	[172]		8.561	6.036	11.163	90	124.70	90		474.245	1.248	9.2	-
	[173]		8.552	6.0158	11.1720	90.00	124.596	90.00		473.168	1.250	9.2	9.0
4A	[174]	P $\bar{1}$	5.930	7.560	13.170	79.80	86.80	90.10	2	580.144	1.305	12.9	11.7
	[175]		6.056	7.837	13.010	77.127	72.118	85.792		572.968	1.323	12.1	11.4
	[14]		7.98(2)	6.14(2)	13.57(4)	101.3(5)	113.2(5)	87.5(5)		598.863	1.266	12.2	11.6
	[157]		7.900	6.030	13.530	100.30	113.20	86.30		582.85	1.301	12.3	11.5
5A	[176]	P $\bar{1}$	5.959	7.596	15.6096	81.25	86.56	89.8	2	697.069	1.325	15.4	13.8
	[157]		6.060	7.900	16.010	112.60	101.90	85.80		692.384	1.335	14.5	14.1
	[175]		6.275	7.7138	14.442	76.752	88.011	84.524		677.335	1.365	14.1	13.9
	[177]		6.265	7.786	14.511	76.65(2)	87.50(2)	84.61(2)		685.488	1.349	14.1	14.0
	[178]		6.266	7.775	14.530	76.475	87.682	84.684		685.155	1.349	14.1	13.8
	[179]		7.93(2)	6.14(2)	16.03(5)	101.9	112.6	85.8		705.068	1.311	14.5	14.1
	Полиморфные формы												
	[180]/ 498 K	P $\bar{1}$ / P. I	6.1239	8.078	15.134	80.802	76.71(2)	86.04(2)	2	718.836	1.286	14.6	13.9
	[181]/ 414 K	P $\bar{1}$ / P. II	6.2749	7.8882	14.7095	76.014	87.233	84.996	2	703.53	1.314	14.3	-
	[181]/ 120 K	P $\bar{1}$ / P. II	6.292	7.6901	14.4103	76.861	88.16(2)	84.36(2)	2	675.684	1.368	14.0	-
[182]/ 123 K	P $\bar{1}$ / P. II	6.2381	7.6790	14.4292	76.933	87.893	84.539	2	670.157	1.379	14.0	13.8	

Примечания: V_0 - объем элементарной ячейки; D - рентгенографическая плотность кристаллов; h_{001} - толщина монослоя в ориентации (001).

По мере увеличения длины сопряженных молекул линейных аценов постепенно возрастает плотность кристаллов D (таблица 1.6). В ряду исследуемых молекул мы видим подобие структур в парах «нафталин –

антрацен» и «тетрацен – пентацен», которые относятся к моноклинной и триклинной сингонии, соответственно. Молекулы *нафталина* (а), *антрацена* (б), *тетрацена* (в) и *пентацена* (г) в кристалле упакованы единообразно (рисунок 1.9): в виде стопки эквивалентных мономолекулярных слоев («монослоев») в ориентации (001), внутри которых молекулы складываются в «паркетно-ёлочном» порядке.

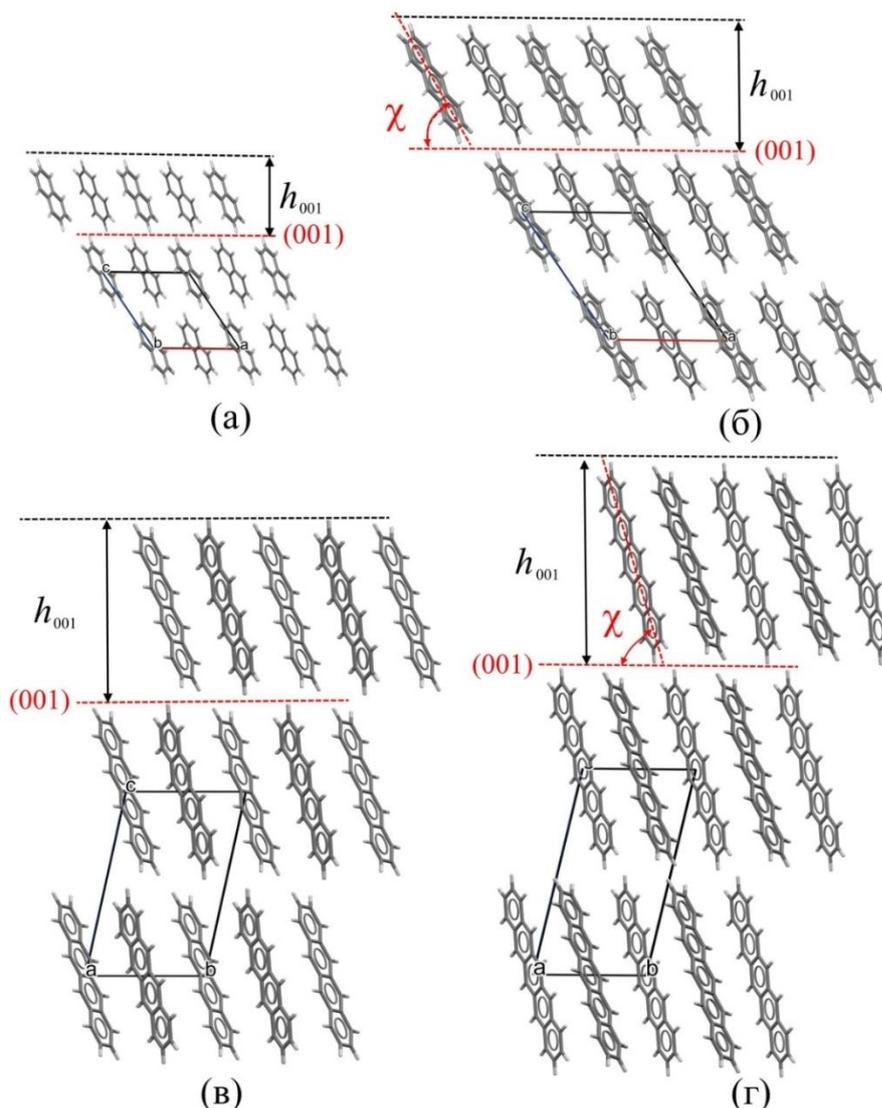


Рисунок 1.9 - Проекция структуры кристаллов линейных аценов при комнатных температурах: а - нафталина на плоскость (010) [166]; б – антрацена на плоскость (010) [173]; в – тетрацена на плоскость (100) [175]; г – пентацена на плоскость (010) [177]

В кристаллах 2А и 3А [166,173] молекулы наклонены к плоскости монослоя (001) под углом $\chi \sim 60^\circ$ (рисунок 1.9, а, б), а в кристаллах 4А и 5А, согласно исследованиям [174,176] молекулы своей длинной осью ориентированы почти вертикально к плоскости монослоя (001). Согласно

данным работ [175,177,181,182], наклон длинной оси молекул тетрацена и пентацена к плоскости того же монослоя около 70° (рисунок 1.9, в, г).

Наклон молекулы к плоскости (001) влияет на толщину h_{001} монослоя (таблица 1.6, рисунок 1.9), ориентированного параллельно данной плоскости: чем больше наклон, тем меньше величина h_{001} . Как видно из таблицы 1.6, разброс в величине h_{001} для *нафталина* и *антрацена* согласно имеющимся данным, незначителен. Для *тетрацена* и *пентацена* разброс в величине h_{001} находится в пределах 3 и 5 % относительно среднего значения соответственно, что в конечном счете может отражаться на электрических свойствах кристаллов.

1.6. Рост и структура кристаллов линейных олигофениленов

Рост кристаллов. Одна из первых работ, в которой сообщается о выращивании кристаллов *дифенила*, была посвящена исследованию структуры его кристаллов [183]. Кристаллы выращивали из раствора в метаноле методом медленного охлаждения в течение двух дней. Также для структурных исследований кристаллы дифенила выращивали из раствора в метаноле методом медленного испарения растворителя [184]. В [185] представлены результаты исследования кинетики и механизма роста кристаллов дифенила, выращенных из растворов в метаноле и толуоле. Стоит отметить, что дифенил хорошо растворим в органических растворителях, что позволяет достаточно легко получать его крупные кристаллы [141]. Тем не менее, в литературе почти нет работ, посвященных росту из растворов кристаллов дифенила сантиметрового масштаба.

Сравнительно низкая температура плавления (таблица 1.1) способствует выращиванию кристаллов дифенила из расплава [185]. Для исследования низкоэнергетических магнитных и электрических дипольных переходов были использованы кристаллы дифенила, полученные **методом Бриджмена** [186], а в [187] были исследованы анизотропные электрические и оптические свойства монокристалла дифенила, выращенного модифицированным **методом Чохральского**.

Для выращивания крупных монокристаллических образцов *пара-терфенила* (до 12 см в диаметре) в настоящее время применяется расплавный метод роста по **Бриджмену** [44,56,188]. В работе [189] был предложен способ получения монокристаллов без огранки длиной до 2 см методом быстрого охлаждения расплава. *Пара-терфенил* хорошо растворим в ряде органических растворителей, и поэтому его кристаллы можно выращивать из растворов. Однако работ по росту из растворов кристаллов *пара-терфенила* в литературе немного. В статьях Борека с соавторами представлены результаты исследования растворимости в ряде органических растворителей, особенностей роста и морфологии кристаллов [190,191]. Сообщается о получении тонких пластинок в ориентации (001), максимальный размер которых 1×1 см [191]. Для исследования дефектной структуры методами синхротронной рентгеновской топографии и электронной микроскопии были использованы выращенные из раствора кристаллы *пара-терфенила* сантиметрового масштаба [192,193].

Основная масса работ, связанная с изучением структуры и оптоэлектронных свойств кристаллов *пара-кватерфенила* посвящена исследованиям тонких поликристаллических пленок, полученных методом ВТО [118,194–196]. Низкая растворимость *пара-кватерфенила* осложняет его рост из растворов, и литературных данных о таких исследованиях практически нет. Рост тонких монокристаллических пластин *пара-кватерфенила* сантиметрового масштаба с помощью метода «растворитель - осадитель» и структура выращенных кристаллов подробно описаны в работе [22].

Крайне низкая растворимость *пара-квинкифенила* является серьезным препятствием для выращивания его кристаллов из растворов. В литературе имеются сведения о росте, структуре и свойствах тонких поликристаллических слоев *пара-квинкифенила*, выращенных на подложках методом ВТО [118,197–199]. Сведения о получении монокристаллов сантиметрового масштаба в литературе отсутствуют.

Кристаллы *пара-сексифенила* также, как правило, получают методом ВТО в виде тонких плёнок на подложках [79,200–203]. Для исследования оптических

свойств в работе [19] был использован монокристалл *пара*-сексифенила ромбической формы длиной 400 мкм, полученный методом охлаждения раствора. Данные о росте монокристаллов сантиметрового масштаба в литературе также отсутствуют.

Структура кристаллов. Литературные сведения о структуре кристаллов и длине молекул l_n исследуемых линейных олигофениленов представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Литературные сведения о параметрах кристаллической структуры и длине молекул l_n линейных олигофениленов

nP	Лит.	T, K	Сингония. Пр. гр. Z	$a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	α , град β , град γ , град	$V_0, \text{Å}^3$ $D, \text{г/см}^3$ $h_{001}, \text{Å}$	$l_n, \text{Å}$
2P	[204]	295	Мон. P $2_1/a$ 2	8.120 5.640 9.470	90.00 95.40 90.00	431.771 1.170 9.4	9.1
	[184]	295	Мон. P $2_1/a$ 2	8.120 5.630 9.510	90.0 95.1 90.0	433.03 1.1823 9.5	9.1
	[205]	20	Мон. P a 2	7.77(2) 5.57(1) 9.44(2)	90 93.7 90	407.701 1.337 9.4	9.3
	[206]	100	Мон. P $2_1/a^*$ 2	7.8441 5.5793 9.4441	90.0 94.081 90.0	412.269 1.242 9.4	9.3
3P	[207]	283-303	Мон. P $2_1/a$ 2	8.106(4) 5.613(2) 13.613(6)	90.0 92.02 90.0	618.993 1.236 13.6	13.5
	[208]	113	Трик. $C\bar{1}$ 8	16.01(3) 11.09(3) 13.53(3)	90.0 92.02 90.0	2400.8 1.274 13.5	13.5
	[209]	200	Мон. P $2_1/a$ 2	8.019(2) 5.576(2) 13.578(2)	90.0 92.10 90.0	606.718 1.261 13.6	13.5
	[210]	283-303	Мон. P $2_1/a$ 2	8.0985(5) 5.6067(3) 13.6041(8)	90.0 92.0329 90.0	617.317 1.239 13.6	13.3
	[210]	100	Трик. $C\bar{1}$ 8	15.9750(13) 11.0451(9) 13.5426(11)	89.9966(11) 92.3329(11) 89.9982(11)	2387.55 1.281 13.5	13.4
4P	[211]	283-303	Мон. P $2_1/a$ 2	8.110(6) 5.610(4) 17.910(10)	90.0 95.806 90.0	810.682 1.255 17.8	18.1
	[212]	110	Трик. P $\bar{1}$	9.74(2) 9.74(2)	85.40(10) 94.60(10)	1569.22 1.297	17.8

			4	17.70(3)	110.11(10)	17.6	
	[22]	295	Мон. P 2 ₁ /a 2	8.071 5.580 17.770	90.00 95.73 90.00	796.3 1.2775 17.7	17.4
5P	[213]	283-303	Мон. P 2 ₁ /a* 2	8.040 5.485 21.990	90 95.73 90	969.155 1.311 21.9	-
	[214]	283-303	Мон. P 2 ₁ /a* 2	8.070 5.581 22.056	90 97.91 90	983.921 1.291 21.8	22.0
6P	[213]	283-303	Мон. P 2 ₁ /a* 2	8.09 5.60 26.24	90 91.80 90	1188.19 1.282 26.2	-
	[214]	295	Мон. P 2 ₁ /a 2	8.091 5.568 26.241	90.0 98.17(2) 90.0	1170.2 1.3011 26.0	26.3

Примечания: h_{001} – расчетное межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (00 l) ($h_{001}=c \cdot \sin \beta$ для монокл. решетки);

* - для приведения к единообразию параметров структуры в отмеченных работах изменен порядок в кристаллографических осях: оси c и a поменяны местами.

Как видно, при комнатной температуре данные соединения имеют однотипное кристаллическое строение, характеризующееся моноклинной пространственной группой P2₁/a с двумя молекулами в элементарной ячейке. Подобие структур заключается в соответствии друг другу параметров ячейки a и b в пределах 1.5%, и изменении параметра c пропорционально длине молекулы (ось молекулы со-направлена с осью c) (рисунок 1.10). Зависимость плотности кристаллов D от числа колец в структуре молекулы изменяется нелинейно (рисунок 1.10).

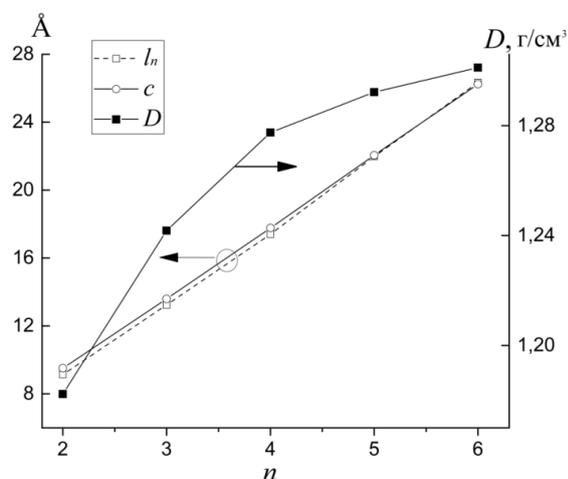


Рисунок 1.10 - Изменения длины молекулы l_n , параметра решетки c и плотности кристаллов D линейных олигофениленов в зависимости от числа фенильных колец n

Рассмотрим представленные на рисунке 1.11 схематические проекции структур кристаллов nP . Как и кристаллы линейных аценов, кристаллы линейных олигофениленов представляют собой стопки эквивалентных по трансляционной симметрии вдоль оси c монослоев, параллельных плоскости (001) (рисунок 1.11, а). К плоскости монослоя молекулы несколько наклонены под углом χ , изменяющимся в пределах $70 \div 73^\circ$ от соединения к соединению (рисунок 1.11, а). Как и кристаллы линейных аценов, внутри монослоя (001) молекулы упакованы в «паркетно-ёлочном» порядке с углом укладки рядов ϕ (англ. «herringbone angle») (рисунок 1.11, б).

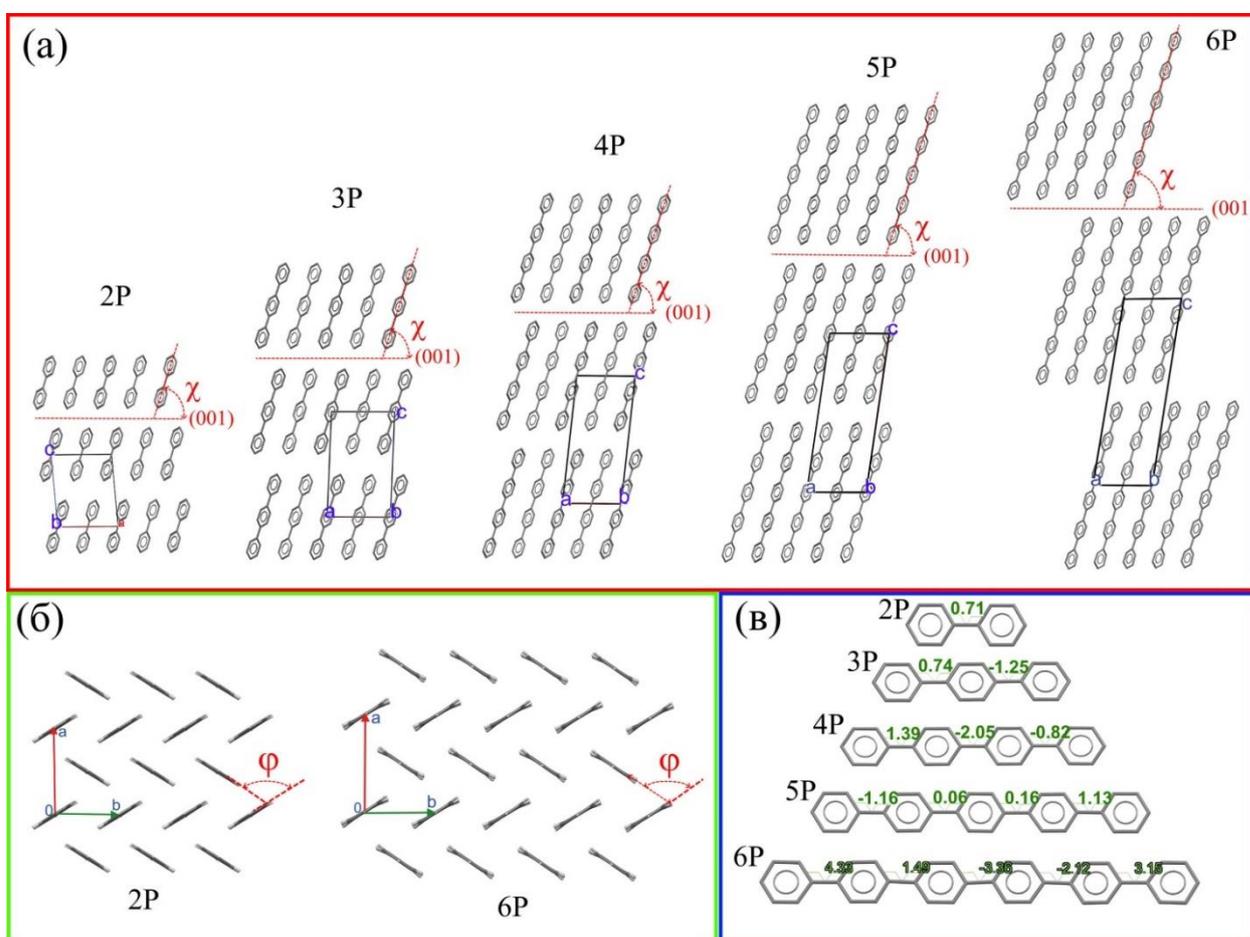


Рисунок 1.11 - Кристаллическая структура линейных олигофениленов при комнатной температуре: а - вид элементарных ячеек в проекции на плоскость (010); б – проекции структуры дифенила и *para*-сексифенила на плоскость (001); в – конформация молекул в кристаллах с указанием значений торсионных углов между фенильными группами

В отличие от аценов, молекулы олигофениленов характеризуются гибкой конформацией из-за наличия вращательных степеней свободы относительно $-C-C-$ связей между фенильными группами. Согласно структурным сведениям, при

комнатной температуре фенильные группы молекул слегка разориентированы друг относительно друга, но в целом конформация близка к плоской (рисунок 1.11, в). При низких температурах имеют место структурные фазовые переходы в низкосимметричную триклинную форму (таблица 1.7), при этом конформация молекулы перестает быть плоской и торсионные углы между соседними фенильными группами достигают значений более 20° [212].

Анализ кристаллической структуры высших олигофениленов (5P, 6P, 7P) при низких температурах методом рентгеновской дифракции [214] показал наличие полиморфного перехода в интервале температур 110 – 140 К, однако детально молекулярные структуры не разрешены из-за невысокого качества полученных экспериментальных данных, при этом низкотемпературные модификации данных соединений идентифицированы как моноклинные, но с увеличением объема элементарной ячейки.

Исследование влияния внешнего давления на параметры кристаллической структуры линейных олигофениленов от дифенила до *пара*-сексифенила представлено в работе [215]. Установлена линейная зависимость плотности кристаллов и модуля всестороннего сжатия от величины, обратной количеству фенильных колец в молекуле – $1/n$. Исследован характер уменьшения параметров элементарной ячейки с увеличением внешнего давления до 60 кБар, при этом поведение конформации молекул не рассматривалось, поскольку исследования проводились на поликристаллическом материале методом порошковой рентгеновской дифракции. Надо сказать, что исследование поведения кристаллов линейных олигофениленов под воздействием внешнего давления представляет фундаментальный интерес, поскольку с уменьшением параметров элементарной ячейки происходит более сильное перекрытие волновых функций соседних молекул, что приводит к снижению барьера для прыжковой проводимости [216] и тем самым способствует улучшению полупроводниковых свойств.

Как показывают квантово-химические расчеты [214], при низкой температуре для молекул энергетически выгодна неплоская конформация,

однако поведение молекулярной системы в кристаллах при низкой температуре в связи с внутри- и межмолекулярным взаимодействием ещё мало исследовано и надо полагать, что с этим связано наличие полиморфных фазовых переходов [217].

1.7. Поверхностные свойства кристаллов и зародышеобразование

Исследование поверхностных свойств кристаллов во многом связано с задачей определения равновесной формы кристалла с использованием принципа Гиббса – Кюри – Вульфа [218]. В литературе обнаружен небольшой ряд работ по теоретическому моделированию поверхностных свойств кристаллов линейных аценов [219–225], а по кристаллам линейных олигофениленов (кроме 5P) обнаружены только лишь работы Набока с соавторами [219,220] (рисунок 1.12). Представленные в данных работах теоретические оценки поверхностной энергии некоторых низкоиндексных граней приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 - Литературные сведения о поверхностной энергии кристаллов линейных аценов и олигофениленов, полученные с помощью теоретического моделирования

Вещество	Лит.	Поверхностная энергия, мДж/м ²			
		(100)	(010)	(110)	(001)
2A	[219,220]	102	107	108	90
	[221]	100.6 – 114.2	119.8 – 141.8	105.4 – 115.7	81 - 96.5
3A	[219,220]	100	115	108	81
	[221]	107.8 – 119.7	129.2 – 150.6	108.4 – 118.6	81.5 – 96.9
	[222]	65.6	91.2	-	52.8
	[223]	88	117.5	90.3	75.7
4A	[219,220]	109	124	106	84
	[224]	145.4 – 171.3	126.3 – 143.1	132.5 – 151.9	72 – 83.3
5A	[219,220]	107	130	113	82
	[221]	147.9 – 170.5	132.8 – 150.5	135.9 – 155.9	70 – 82.7
	[222]	76.8	102.4	75.2	49.6
	[225]	-	140	150	76
2P	[219,220]	122	129	118	97
3P	[219,220]	124	136	123	99
4P	[219,220]	124	140	124	96
5P	-	-	-	-	-
6P	[219,220]	142	142	135	107

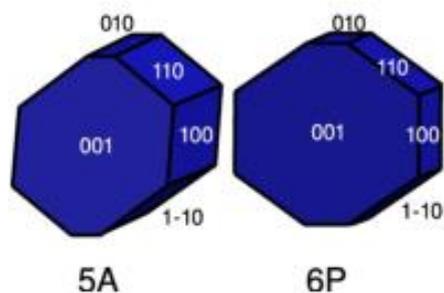


Рисунок 1.12 - Предсказанные равновесные формы кристаллов пентацена и пара-сексифенила [220]

В наиболее ранней работе Китайгородского и Ахмеда [223] расчет равновесной формы кристалла антрацена (рисунок 1.13, а) был выполнен методом атом – атомного потенциала для поверхностных энергий всех плоскостей, имеющих простые индексы, используя построение диаграммы Вульфа (рисунок 1.13, б).

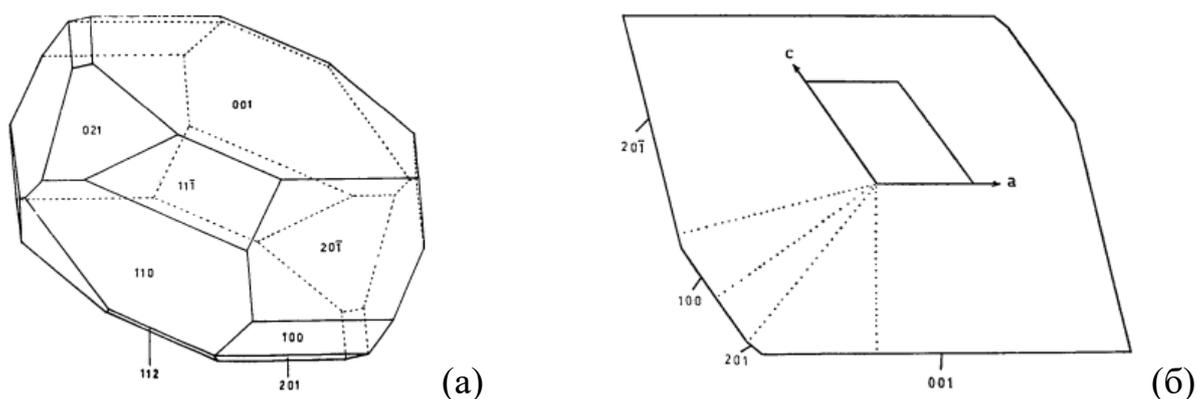


Рисунок 1.13 - Рассчитанная форма кристалла антрацена (а) и проекция на плоскость (010) диаграммы Вульфа (б) [223]

Массаро и др. [221,224] исследовали равновесную и ростовые формы кристаллов линейных аценов с помощью эмпирических атом-атомных потенциалов (UNI, UFF и MM3 силовые поля). Используемые потенциалы силового поля дают разброс значений поверхностной энергии в пределах 10% относительно середины интервала значений (таблица 1.8). Кроме этого были определены значения поверхностных энергий целого ряда граней с индексами (hkl) от 0 до 3. На рисунке 1.14 представлены изображения равновесных и ростовых форм кристаллов нафталина, антрацена и пентацена, полученные в приближении алгоритма UFF потенциалов, входящего в пакет GULP 3.4 (General Utility Lattice Program) [221,224]. Стоит заметить, что в указанных

работах представлены расчетные равновесные формы кристаллов, а также ростовые формы кристаллов, в которых имеет место доминирование грани (001) (рисунок 1.14).

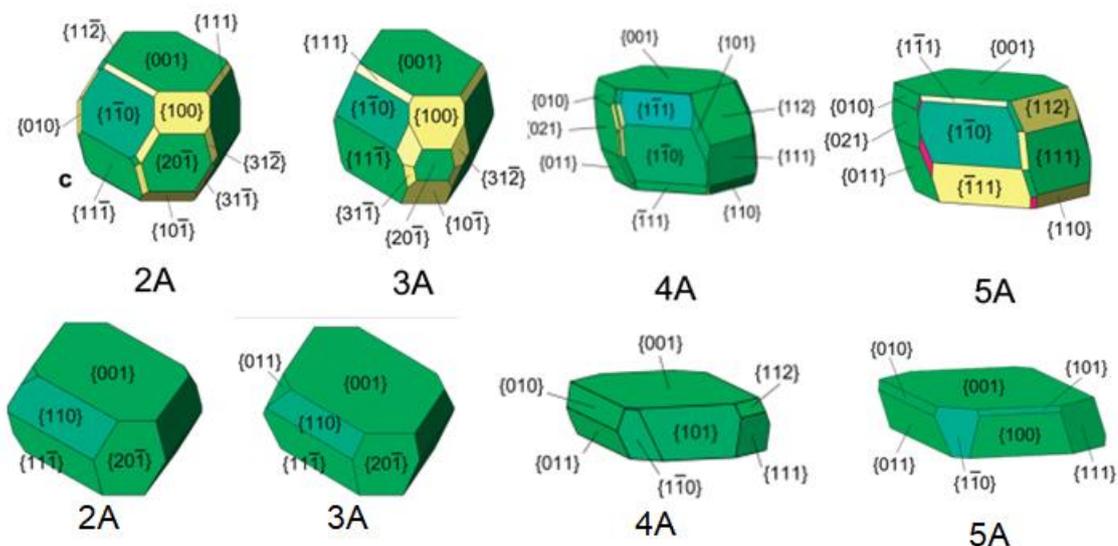


Рисунок 1.14 - Равновесные (верху) и ростовые (внизу) формы роста кристаллов линейных аценов, рассчитанные с использованием UFF молекулярных потенциалов с поверхностной релаксацией [221]

Теоретические и экспериментальные исследования морфологии кристаллов нафталина и антрацена представлены Гримбергенем и соавторами в работе [226]. Авторы использовали иной теоретический подход - теория Хартмана - Пердока в сочетании с теорией переходов шероховатости по отношению к связанным сеткам [227]. Помимо теоретического предсказания равновесной формы кристаллов (рисунок 1.15, а), на основании выполненного комплекса ростовых исследований представлены и экспериментальные морфологии кристаллов, растущих из растворов и паровой фазы в различных условиях (рисунок 1.15, б).

В работе [225] был исследован рост кристаллов пентацена в условиях осаждения из паровой фазы. Моделирование поверхностной энергии низкоиндексных граней было выполнено методом атомного силового поля с учетом изображений осажденных кристаллов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.15, а).

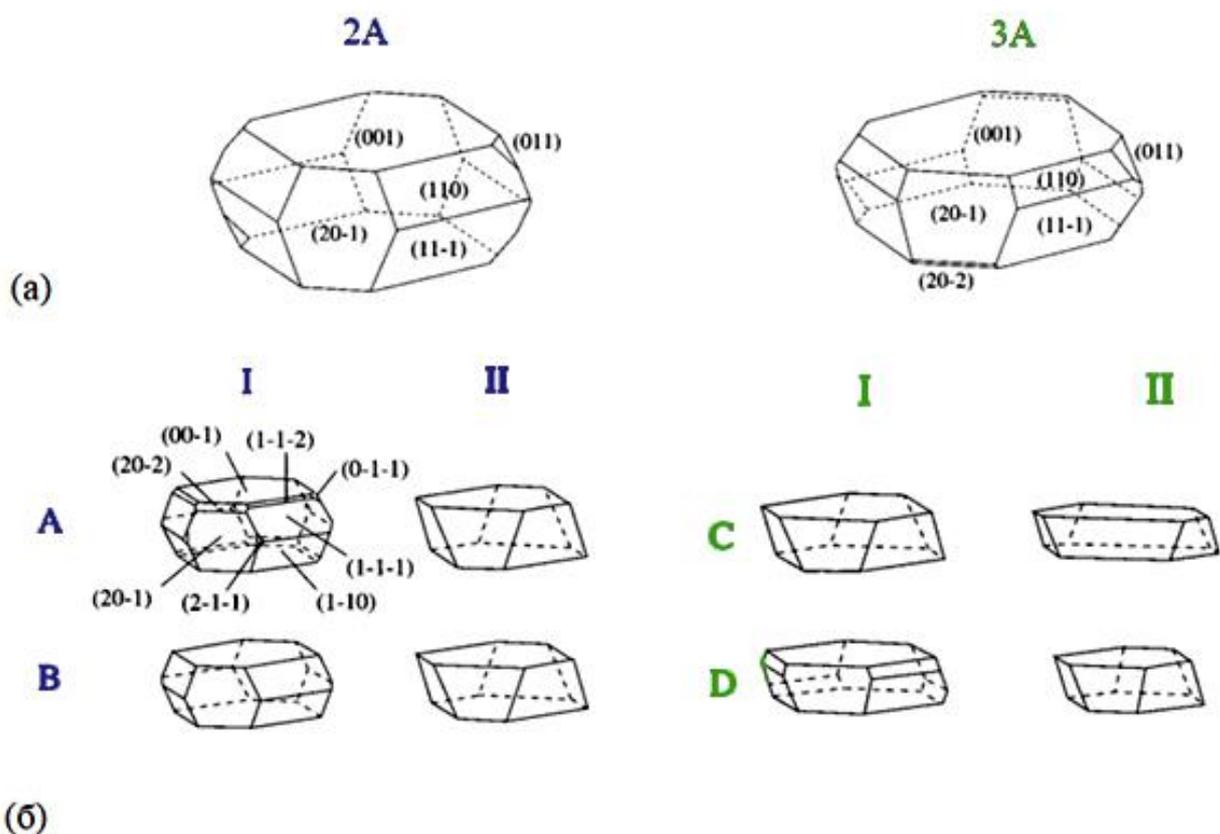


Рисунок 1.15 - а – рассчитанные морфологии кристаллов нафталина и антрацена. б – Экспериментальные морфологии кристаллов: (I) низкая движущая сила; (II) высокая движущая сила; (A) нафталин – пар; (B) нафталин - этанол (C) нафталин – циклогексан; (D) антрацен – пар [226]

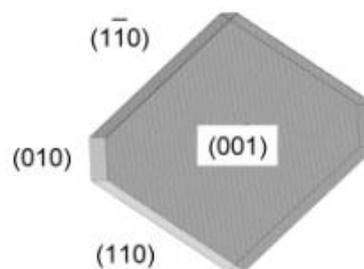
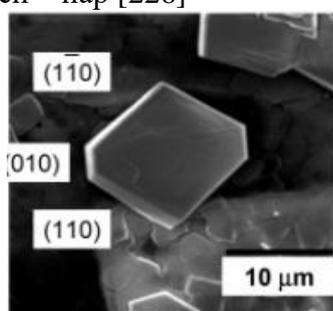


Рисунок 1.16 - СЭМ-изображение (а) и смоделированная морфология (б) кристалла пентацена [225]

Недавно была представлена работа, посвященная предсказанию стационарной формы выращенного из раствора кристалла нафталина методом молекулярной динамики [228]. Предсказанная форма кристалла в данном случае – тонкая пластинка в форме ромбической призмы с развитой гранью (001) и боковыми гранями (110) и $(1\bar{1}0)$.

Как видно из таблицы 1.8, представленные результаты исследований поверхностной энергии граней кристаллов линейных аценов у разных авторов

заметно отличаются, что связано с погрешностью используемых моделей в силу заложенных в них тех или иных допущений. Однако для представленного перечня граней полученные с помощью различных модельных подходов величины поверхностных энергий коррелируют для кристаллов нафталина и антрацена: наименьшим значением характеризуется грань (001), а наибольшим – грань (010). Для тетрацена и пентацена во всех работах минимум поверхностной энергии соответствует грани (001), а вот максимум – либо грани (100), либо (010) (таблица 1.8). Для линейных олигофениленов результаты моделирования [219,220] также предсказывают минимум поверхностной энергии для грани (001), а максимум – для грани (010), а рассчитанные равновесные формы кристаллов похожи друг на друга, что, по всей видимости, является проявлением подобия кристаллического строения данных веществ (таблица 1.8, рисунок 1.12).

Ещё меньше имеется сведений в литературе относительно экспериментальных исследований поверхностных свойств кристаллов исследуемых линейных молекул из семейств аценов и олигофениленов. Прежде всего, стоит отметить ряд работ отечественных корифеев в области поверхностных свойств материалов и физико-химической механики - П. А. Ребиндера и Е. Д. Щукина, посвященных исследованиям механических и поверхностных свойств некоторых органических монокристаллов, в т. ч. нафталина и антрацена, ссылки на которые представлены в обзоре [229]. По поводу монокристаллов нафталина сообщается, что «в обычных условиях они очень пластичны; при благоприятной исходной ориентировке образцы вытягиваются в тонкую ленту и, обнаруживая, заметное упрочнение, разрушаются после очень больших удлинений (до 1000% и более!). В присутствии же капли бензола или гептана, насыщенных предварительно нафталином, или же в парах бензола (после некоторой выдержки) такие же монокристаллы оказываются хрупкими и разрываются по плоскости спайности при относительно небольшой предельной деформации» [229].

Для прямых измерений поверхностной энергии нафталина был использован метод И. В. Обреимова – расщепление монокристалла по плоскости спайности [229]. Определенная таким способом на воздухе, а также в воде (инактивная среда), свободная поверхностная энергия грани (001) оказалась одинаковой и наибольшей: $\sigma_{001} = 60$ мДж/м². В растворе бензола (родственная по химическому строению и составу жидкая среда) наблюдалось наименьшее значение межфазной энергии $\sigma \approx 10$ мДж/м² [229].

Если рост кристаллов и массовая кристаллизация исследованы довольно основательно, то изучение начальной стадии появления центров кристаллизации значительно отстает. Это связано, во-первых, с экспериментальными трудностями наблюдения за зародышами (их числом, морфологией и текстурой, скоростью появления и т.д.). Из-за скудности экспериментальных данных теория зародышеобразования развивается, в основном, на классических представлениях, в основе которых лежит флуктуационная модель и рассматривается идеальный зародыш [230,231].

Полное изменение свободной энергии Гиббса при образовании N зародышей можно представить в виде

$$\Delta G_N = N\Delta G_1, \quad (1.1)$$

где ΔG_1 - изменение энергии Гиббса при формировании одного зародыша.

В литературе обычно анализируется изменение энергии Гиббса для одного зародыша, т.е. ΔG_1 , состоящее из объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_S составляющих:

$$\Delta G_1 = \Delta G_V + \Delta G_S, \quad (1.2)$$

где $\Delta G_V = (V/\Omega)\Delta\mu$, $\Delta G_S = \sum_i \sigma_i S_i$; $\Delta\mu$ – движущая сила кристаллизации, V – объем зародыша, Ω – молярный объем, σ_i и S_i – поверхностная энергия и площадь i -й грани соответственно [232].

При образовании зародышей кристаллов их поверхностные свойства играют решающую роль. Однако для большинства материалов, в частности для органических кристаллов, данные о поверхностной энергии граней кристаллов,

как правило, отсутствуют. Кроме того, ситуация значительно осложняется наличием существенной анизотропии поверхностных свойств кристаллов линейных сопряженных органических молекул.

Исследованиям зарождения и роста пластинчатых кристаллов нафталина и антрацена посвящена работа [140], в которой на примере антрацена предложена модель образования плоского зародыша кристалла на межфазной границе жидкий раствор – воздух. В модели была учтена поверхностная энергия несмачиваемой грани и межфазного поверхностного натяжения на границе жидкость – воздух, однако для расчета параметров зародышеобразования, к сожалению, были использованы только экспериментальные данные о поверхностной энергии грани (001) нафталина [229], так что анизотропия поверхностных свойств не была учтена.

В [228] были исследованы механизмы образования кристаллов нафталина из раствора этанола. Были определены два различных механизма роста кристаллов: на грани (00 $\bar{1}$) наблюдалась двухступенчатая нуклеация, для которой аморфный агрегат молекул нафталина должен образовываться до того, как молекулы организуются в кристаллическую решетку; на гранях (1 $\bar{1}$ 0) и (20 $\bar{1}$) рост происходил с согласованной агрегацией и ориентацией молекул нафталина в кристаллическом 2D зародыше.

Экспериментальные исследования поверхностной нестабильности 2D-индуцированной гетерогенной нуклеации кристаллов нафталина при кристаллизации из расплава были проведены в работе [233].

Рост из растворов кристаллов антрацена, растворимость, ширина зоны метастабильности растворов, а также параметры зародышеобразования исследованы в работе [234]. Определены значения межфазного поверхностного натяжения кристаллов на границе с насыщенными растворами (CS₂, CHCl₃ и CCl₄), параметров зародышеобразования кристаллов при некоторых значениях пересыщения растворов и температуры. Тем не менее, анизотропия формы зародышей кристаллов также не была учтена.

Кинетика нуклеации из паровой фазы кристаллов нафталина на поверхности кристаллов антрацена исследована в работе [235]. Поверхностные свойства среды и образующихся кристаллов не рассматривались.

В работе [236] представлены экспериментальные исследования зарождения и роста кристаллов тетрацена в тонкой жидкой пленке, которая непрерывно пересыщается за счет осаждения на неё молекул из паровой фазы. Авторами установлено, что на первом этапе происходит зарождение и быстрый анизотропный двумерный рост дендритов, а на втором этапе дендриты укрупняются в кристаллы в форме ограненных пластинок. В процессе роста кристаллы ориентированы развитой гранью относительно поверхности по отношению к плоскости пленки жидкости и достигают поперечных размеров в несколько сотен мкм. Двумерный режим роста объясняется ограниченной геометрией области роста на поверхности жидкости в сочетании с анизотропией кристаллической структуры.

В [135] на примере пентацена рассматриваются модели образования и роста тонких кристаллических пленок и обсуждается фактор дислокаций. Проведен анализ влияния на структуру и морфологию пленок таких условий роста, как природа и температура подложки, скорость осаждения и кинетическая энергия молекулярного пучка. Заслуживает внимания приведённая в данной работе диаграмма в координатах «температура – скорость осаждения», на фазовой плоскости которой определены области существования аморфной фазы, однофазного послойного роста кристаллических пленок и роста объемной кристаллической фазы.

Адаптация классической микроскопической теории зародышеобразования для эпитаксиального роста неорганических материалов была проведена в работе [237] для ряда органических сопряженных молекул, среди которых тетрацен и пентацен, при их нуклеации на инертной подложке. Параметры, необходимые для исследования модели, были рассчитаны со стандартным силовым полем ММЗ, а также включают экспериментально определенные данные о давлении паров и росте пленки. При анализе была учтена

анизотропная форма плоского зародыша кристалла, подобного представленным на рисунке 1.12. С точки зрения предложенной теории был изучен рост пентацена и тетрацена на инертных подложках, и проанализирован переход от двумерного к трехмерному зародышеобразованию в зависимости от внешних условий. Показано, что трехмерное зародышеобразование приводит к плохо связанным зернам, в то время как при двумерном зародышеобразовании зерна образуют сплошные пленки, пригодные для переноса заряда. Исследовано взаимодействие молекул в ближайших слоях и материалом подложки, а также проанализировано влияние температурного фактора и скорости осаждения, в результате чего были сделаны выводы об условиях формирования двумерных зерен.

Представленные в обзоре работы в основном посвящены исследованиям наиболее доступных и недорогих материалов – нафталина и антрацена. Для дифенила и *пара*-терфенила, также наиболее доступных веществ из ряда олигофениленов, работ по нуклеации, к сожалению, не обнаружено.

Для тетрацена, пентацена и *пара*-сексифенила, представляющих интерес с точки зрения полупроводниковых и люминесцентных свойств, имеется ряд работ по исследованию образования и роста кристаллов на подложках при осаждении из паровой фазы [135,237–240] в связи с задачами разработки оптоэлектронных устройств – светодиодов, полевых и светоизлучающих транзисторов.

Выводы к главе 1

Анализ литературных данных показал, что рост кристаллов из растворов низших гомологов аценов и олигофениленов ($n=2\div 3$) ещё слабо изучен, а для высших гомологов ($n \geq 4$) и вовсе не исследован. Можно отметить некоторое количество публикаций о выращивании методом парового физического транспорта монокристаллов линейных аценов (антрацен, тетрацен, пентацен), однако для олигофениленов подобные сведения не обнаружены.

Монокристаллы низших гомологов являются эффективными сцинтилляторами (особенно *пара*-терфенил и антрацен). Учитывая их хорошую

растворимость в стандартных органических растворителях (толуол, ксилолы и др.), доступность по стоимости и требуемому объему, исследование роста кристаллов из растворов представляет большой интерес, поскольку формируемые из раствора кристаллы, в сравнении с выращенными расплавленными способом, обладают большей прозрачностью к собственному излучению и имеют огранку, благодаря которой их можно легко сориентировать при разработке сцинтилляционных детекторов.

Развитие паровых методов выращивания монокристаллов сантиметрового масштаба является актуальной задачей для плохо растворимых веществ, к которым относятся высшие гомологи исследуемых соединений ($n \geq 4$) по причине их уникальности с точки зрения полупроводниковых (ацены) и спектрально-люминесцентных свойств (олигофенилены). Особый интерес представляют кристаллы высших олигофениленов, как высокостабильные синие излучатели с высокой внешней квантовой эффективностью и наличием полупроводниковых свойств, вместе с тем они недостаточно изучены в связи с трудностью получения монокристаллических образцов.

Стоит указать на слабоизученный аспект взаимосвязи между конформационной гибкостью молекул линейных олигофениленов и наличием низкотемпературного полиморфизма в связи с недостатком достоверных структурных данных. При этом отметим, что для аценов, характеризующихся жесткой молекулярной формой, при низких температурах полиморфные переходы не наблюдаются.

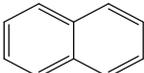
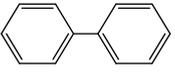
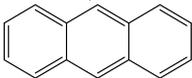
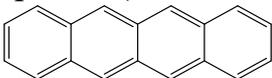
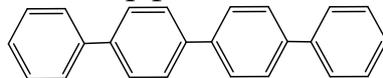
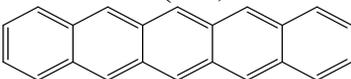
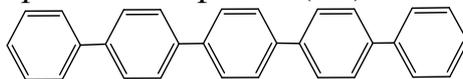
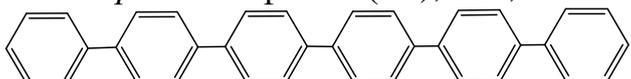
Молекулы линейных аценов и олигофениленов обладают сравнительно простой симметричной формой (D_{2h}) и представляют интерес для моделирования как парных взаимодействий отдельных молекул, так и поверхностных свойств кристаллов. В этой связи рассматриваемые вещества являются удобными объектами исследования и представляют большой интерес для развития представлений о начальном этапе формирования кристаллов - зародышеобразовании.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы

Линейные ацены и олигофенилены. В таблице 2.1 представлены химические структурные формулы исследуемых соединений, а ниже их общепринятые названия на русском и английском языках, химические формулы, квалификация и источники поставки.

Таблица 2.1 - Химические структурные формулы исследуемых линейных молекул и их сокращенные обозначения

<i>n</i>	Ацены (<i>nA</i>), молярный вес (г/моль)	Олигофенилены (<i>nP</i>), молярный вес (г/моль)
2	нафталин (2A), 128,17 	дифенил (2P), 154,21 
3	антрацен (3A), 178,23 	<i>пара</i> -терфенил (3P), 230,31 
4	тетрацен (4A), 228,29 	<i>пара</i> -кватерфенил (4P), 306,41 
5	пентацен (5A), 278,35 	<i>пара</i> -квинкифенил (5P), 382,51 
6	-	<i>пара</i> -сексифенил (6P), 458,60 
Симметрия молекулы	D_{2h}	D_{2h} и C_1

Нафталин (2A) - $C_{10}H_8$, naphthalene (CAS Number 91-20-3), 99% (Sigma-Aldrich, США).

Антрацен (3A) - $C_{14}H_{10}$, anthracene (CAS Number 120-12-7) REAGENTPLUS, 99% (Sigma-Aldrich, США).

Тетрацен (4A) - $C_{18}H_{12}$, 2,3-benzanthracene (CAS Number 92-24-0), 98% (Sigma-Aldrich, США);

Пентацен (5A) - $C_{22}H_{14}$, pentacene (CAS Number 135-48-8), triple-sublimed grade $\geq 99.995\%$ trace metals basis, (Sigma-Aldrich, США).

Дифенил (2P) - $C_{12}H_{10}$ (CAS Number 92-52-4), $\geq 99\%$, (Sigma-Aldrich, США).

para-Терфенил (3P) - $C_{18}H_{14}$, (CAS Number 92-94-4), $\geq 99\%$, (Sigma-Aldrich, США).

para-Кватерфенил (4P) - $C_{24}H_{18}$, (CAS Number 135-70-6), синтез и наработка осуществлены в ИСПМ РАН [22].

para-Квинкифенил (5P) - $C_{30}H_{22}$, (CAS Number 3073-05-0), синтез и наработка осуществлены в ИСПМ РАН [A5].

para-Сексифенил (6P) - $C_{36}H_{26}$, (CAS Number 4499-83-6), синтез и наработка осуществлены в ИСПМ РАН [A6].

Растворители. Для выращивания кристаллов использованы следующие растворители:

ацетон - C_3H_6O , ЧДА (CAS Number 67-64-1) (ЭКОС-1, Россия);

бензиловый спирт - C_7H_8O (ЧДА) (CAS Number 100-51-6) (ЭКОС-1, Россия);

бензол - C_6H_6 , ЧДА (CAS Number 71-43-2) (ЭКОС-1, Россия);

толуол - C_7H_8 , ОСЧ (CAS Number 108-88-3) (ЭКОС-1, Россия);

1,2,4-трихлорбензол (ЗХБ) - $C_6H_3Cl_3$, чистый 99%, (CAS Number 120-8-1) (Acros Organics, Китай);

n-гексан - C_6H_{14} , ОСЧ (CAS Number 110-54-3) (ЭКОС-1, Россия);

хлорбензол (ХБ) - C_6H_5Cl , ОСЧ (CAS Number 110-54-3) (ЭКОС-1, Россия);

метанол - CH_3OH , ОСЧ (CAS Number 67-56-1) (Химмед, Россия);

этанол - C_2H_5OH , этиловый спирт ЧДА (CAS Number 64-17-5) (Химмед, Россия);

изопропанол - C_3H_7OH , изопропиловый спирт ОСЧ (CAS Number 67-63-0) (ЭКОС-1, Россия);

бутанол 1 - C_4H_9OH , *n*-бутиловый спирт ЧДА (CAS Number 71-36-3) (ЭКОС-1, Россия);

Литературные сведения по физико-химическим свойствам используемых растворителей представлены в таблице. А1 в Приложении.

Газы. Для исследования процессов роста методами парового физического транспорта в качестве газов-носителей, инертных к кристаллизуемому веществу, использовались следующие:

- азот (N_2) высокой чистоты марки 6.0, объёмная доля не менее 99,9999%, (НИИ КМ, Россия);
- аргон (Ar) газообразный высокой чистоты марки 5.5, объёмная доля не менее 99,9995%, (НИИ КМ, Россия);
- газовая смесь «аргон (марки 5.5) + 5% водорода (марки 6)», (НИИ КМ, Россия).

2.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия

Тепловые свойства веществ исследовали методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА) в режиме синхронного термического анализа на термо-аналитическом комплексе Jupiter STA 449 F1 (Netzsch, Германия). Одновременно измеряли тепловой поток (ДСК) и потерю массы (ТГА). Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона или азота (70 мл/мин). В ходе изучения тепловых свойств использовались температурные программы с различными скоростями нагрева/охлаждения образца. Калибровка чувствительности по теплоте проведена измерением образца монокристаллического сапфира и последующего расчета кривой чувствительности системы. Для предотвращения интенсивной возгонки образцы накрывали сапфировым стеклом, что уменьшало потерю массы за счёт возгонки в процессе плавления до 1-3%. С целью устранения потери массы вещества при термоциклировании также использовали коммерческие герметичные алюминиевые тигли (Netzsch, Германия). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

2.3. Определение растворимости линейных олигомеров

Экспериментально растворимость в бензоле и толуоле при 20°C для антрацена и тетрацена была определена методом определения доли сухого осадка при осушении насыщенного раствора. Вес растворов и сухого остатка определяли на аналитических весах AUW-220D («Shimadzu», Япония) с пределом допустимой погрешности ± 0.1 мг (класс точности по ГОСТ 24104 - I).

Для определения концентрации насыщенного раствора *para*-кватерфенила в толуоле был применен метод сравнения оптических плотностей эталонных и исследуемых растворов [A2]. Спектры поглощения растворов 4P в толуоле измеряли на автоматическом двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-Vis в диапазоне длин волн 250–450 нм со скоростью 300 нм/мин. При измерении спектров растворов толуола использовали стандартные кварцевые кюветы с внутренней шириной 1 мм вдоль хода луча спектрофотометра. Взвешивание навесок для растворов производили на аналитических весах AUW-220D. Растворы готовили в стеклянных флаконах с заданной концентрацией в перерасчете на 40 мл толуола с помощью ультразвуковой ванны ПСБ-2835-05, после чего их выдерживали в течение суток в термостате при 25°C. Для 4P были получены растворы следующих концентраций (мг/л): 50; 75; 100; 125; 150; 175; 200; 250 (наблюдалось выпадение осадка).

Основой теоретических исследований фазовых равновесий твердое тело – жидкость является анализ изменения свободной энергии Гиббса ΔG . Для двухкомпонентных систем:

$$\Delta G = X_1 \Delta G_1 + X_2 \Delta G_2, \quad (2.1)$$

где ΔG_1 и ΔG_2 , X_1 и X_2 - парциальные изменения энергии Гиббса растворителя и растворимого и их молярные концентрации соответственно ($X_2 = 1 - X_1 = X$). Парциальное изменение ΔG_i в зависимости от концентрации и температуры можно записать в следующем виде [241]:

$$\Delta G_i = \Delta H_{m,i} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) + RT \ln(X_i \gamma_i) = \Delta H_{m,i} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) + RT \ln(X_i) + G_i^{ex}, \quad (2.2)$$

где $\Delta H_{m,i}$ и $T_{m,i}$ – энтальпия и температура плавления индивидуального компонента, R – универсальная газовая постоянная, γ_i – коэффициент активности i -го компонента; $G_i^{ex} = RT \ln(\gamma_i)$ – парциальная избыточная энергия Гиббса i -го компонента.

Кривая растворимости или температурная зависимость насыщенного раствора от концентрации исследуемого органического соединения $T_s(X)$ определяется из условия фазового равновесия $\Delta G_2=0$:

$$T_s(X) = \frac{\Delta H_{m,2} + G_2^{ex}}{\Delta H_{m,2} / T_{m,2} - R \ln(X)}. \quad (2.3)$$

В приближении идеальных растворов $G_2^{ex} = 0$ получаем уравнение Шредера – ван Лаара [241]. В приближении регулярных растворов избыточную энергию Гиббса растворимого вещества можно определить с помощью уравнения Скетчарда – Гильдебранда [241]:

$$G_2^{ex} = V_{m,2} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = V_{m,2} \phi_1^2 A, \quad (2.4)$$

где $\phi_1 = (X_1 \cdot V_{m,1}) / (X_1 \cdot V_{m,1} + X_2 \cdot V_{m,2})$ – объемная доля растворителя, $V_{m,1}$ и $V_{m,2}$ – молярный объем растворителя и растворимого, $\delta_i = (W_i / V_{m,i})^{1/2}$ – коэффициент растворимости или «параметр растворимости компонента», $W_i / V_{m,i}$ – плотность энергии когезии компонента [242]. В допущении $\delta_1 - \delta_2 = A = const$ при известной концентрации насыщенного раствора при T_0 и параметрах плавления чистых компонент из (2.3) можно определить константу A в выражении для избыточной энергии G_2^{ex} , установить концентрационную и температурную зависимость коэффициента активности γ_2 и, в конце концов, построить кривую растворимости в приближении уравнения Скетчарда – Гильдебранда.

Перевод молярной относительной концентрации X_i в относительную массовую x_i осуществляется с помощью следующих выражений:

$$X_1 = \left(1 - \frac{M_1}{M_2} \left[1 - \frac{1}{x_1} \right] \right)^{-1}, X_2 = \left(1 - \frac{M_2}{M_1} \left[1 - \frac{1}{x_2} \right] \right)^{-1}, x_2 = 1 - x_1 = x, \quad (2.5)$$

где M_1 и M_2 – молярные массы растворителя и растворенного вещества соответственно. На практике растворимость исследуемого вещества C_0 удобно определять в единицах г/л. Перевод величины C_0 в молярную концентрацию X осуществляется с помощью уравнения:

$$X = \left(1 + \frac{M_2}{M_1} \left[\frac{\rho_1}{C_0} \right] \right)^{-1}, \quad (2.6)$$

где ρ_1 – плотность растворителя.

2.4. Рост кристаллов из растворов

Метод медленного изотермического испарения растворителя. В данном методе пересыщение раствора достигается за счет испарения из него растворителя в изотермических условиях (рисунок 2.1, а). В качестве растворителей использовались легколетучие растворители: ацетон, *n*-гексан и изопропиловый спирт. В некоторых случаях использовались бензол и толуол. Исследуемое соединение помещалось в стеклянную виалу и растворялось в одном из выше перечисленных растворителей. Для полного растворения вещества применяли обработку растворов в ультразвуковой ванне ПСБ-2835-05. После охлаждения до комнатной температуры раствор выдерживался в закрытой виале в течение суток для перехода в равновесное состояние. Далее раствор фильтровали с помощью одноразового ПТФЭ-фильтра (ПТФЭ – политетрафторэтилен) с порами диаметром 0.45 мкм и заливали в чистую стеклянную виалу объемом 20 мл. Виалу закрывали крышкой с тонким отверстием (~1 мм) и помещали в термостат при температуре 20°C. Период роста занимал от 2 до 45 дней. В процессе роста на стенках сосуда и на дне отмечалось образование большого количества мелких кристаллов.

Метод «растворитель – осадитель». В данном методе пересыщение раствора обеспечивается за счет медленной диффузии осадителя из паровой фазы через границу раздела фаз в раствор [12,21] (рисунок 2.1, б). В роли осадителя выступали сольватофобные растворители - спирты или, в случае

выращивания кристаллов нафталина и дифенила - вода [141]. Рост кристаллов происходил как на межфазной границе жидкость–воздух, так и на дне сосуда. Для полного растворения вещества применяли обработку растворов в ультразвуковой ванне. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтровали с помощью одноразового ПТФЭ-фильтра и заливали в стеклянный мерный стакан объемом 50 мл, который далее размещали внутри герметичной стеклянной ростовой камеры с предварительно налитым на дно осадителем. Затем камеру с раствором выдерживали в термостате при 20°C и по окончании ростового периода в объеме раствора и/или на его поверхности обнаруживали несколько кристаллических образцов.

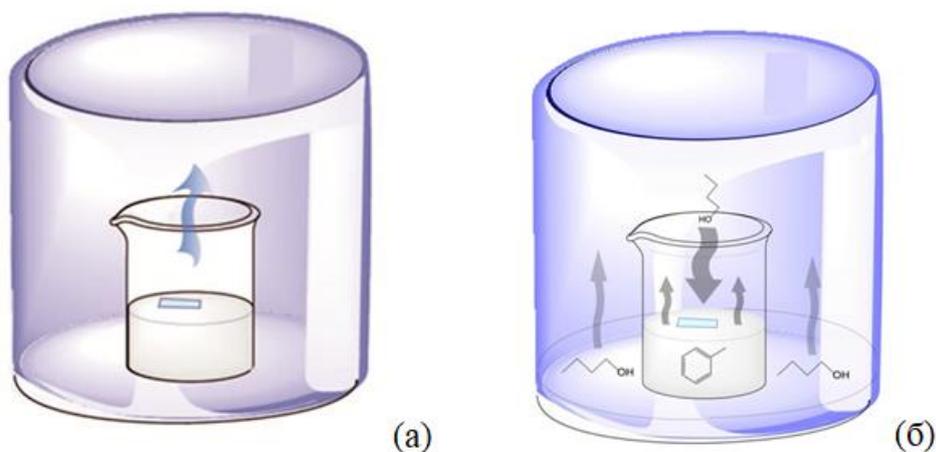


Рисунок 2.1 - Схемы выращивания кристаллов методами медленного изотермического испарения растворителя (а) и «растворитель - осадитель» (б)

Метод медленного изохорного охлаждения. Для олигомеров с низкой растворимостью при комнатной температуре (5P, 6P) рост кристаллов крайне затруднен. Существенного повышения растворимости можно добиться путем нагрева раствора до определенной температуры и далее при медленном охлаждении возможно инициировать рост кристаллов. В качестве растворителей использовались жидкости с относительно высокой температурой кипения: хлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол. Предварительно раствор с олигомером готовили в стеклянных виалах объемом 20 мл в течение 2 часов при 50-60 °С с использованием ультразвуковой ванны. В результате такой обработки вещество до конца не растворялось. Затем раствор нагревали до высоких температур: 110 °С (ХБ) или 170 °С (3ХБ) и выдерживали при этой

температуре около 2 часов до тех пор, пока мелкодисперсный кристаллический осадок на дне визуально полностью не исчезал. Далее раствор медленно охлаждали по линейному закону со скоростью 0.1 К/ч до 40 °С. Нагрев, выдержку и медленное охлаждение раствора проводили в ростовой печи сопротивления с использованием терморегулятора Термодат-16К6. Для стабилизации температуры раствора внутри печи был изготовлен латунный подстаканник с толщиной боковой стенки 2 мм и толщиной дна 5.5 мм. В нижней части подстаканника было сделано маленькое окошко для наблюдения за степенью растворения люминофора в УФ подсветке на дне флакона.

Рост кристаллических пленок из капель раствора на подложке. Для ростовых исследований был использован *para*-кватерфенил. Растворы вещества в толуоле с начальной концентрацией 0.18 г/л готовили в стеклянных флаконах объемом 10 мл с помощью ультразвуковой ванны при 50 °С до полного исчезновения осадка. После охлаждения до комнатной температуры растворы фильтровали с помощью одноразовых нейлоновых фильтров с диаметром пор 0.16 мкм. По одной капле отфильтрованный раствора 4Р объемом 15 мкл наносили на предварительно очищенные изопропанолом предметные стекла (“Стеклоприбор”, Россия) и высушивали под колпаком в термостатируемых условиях при фиксированной температуре.

2.5. Рост в условиях парового физического транспорта

Для получения кристаллов высокого структурного совершенства и с минимальным количеством примесей наиболее благоприятными являются методы парового физического транспорта (ПФТ). Данные методы весьма эффективны для выращивания кристаллов олигомеров с низкой растворимостью (4А, 5А, 4Р, 5Р, 6Р). Схема ростовой установки в виде цилиндрической кварцевой трубы с неоднородной обмоткой нагревательной нити является классической и наиболее распространенной. Варианты ростовых установок с несколькими температурными зонами, формирующими ступенчатый профиль теплового поля для выращивания органических

кристаллов, встречаются в научной литературе крайне редко. Для выращивания кристаллов сопряжённых линейных олигомеров были разработаны ростовые установки с градиентным и двузонным температурными полями.

Установка ПФТ с градиентным температурным полем представляет собой печь сопротивления, которая управляется термоконтроллером. В качестве газа - носителя для продувки ростовой зоны использовали указанные выше газы. Ключевые элементы данной установки (рисунок 2.2, а):

- 1 – ростовая кварцевая печь;
- 2 – источник вещества в ростовой кварцевой трубке, расположенной внутри печи коаксиально;
- 3 – зона роста кристаллов;
- 4 – ПИД-регулятор температуры «Термодат 16Еб» для создания стационарного теплового поля внутри зоны испарения и роста кристаллов;
- 5 – ХА-термопара, расположенная между внешней печью и ростовой трубкой над источником вещества;
- 6 – контроллер-расходомер РРГ-12 с внешним интерфейсом управления РРГ-К (Элточприбор, Зеленоград) для продувки ростовой трубки инертными газами в низкоинтенсивном режиме ($0.001-0.1 \text{ см}^3/\text{с}$).

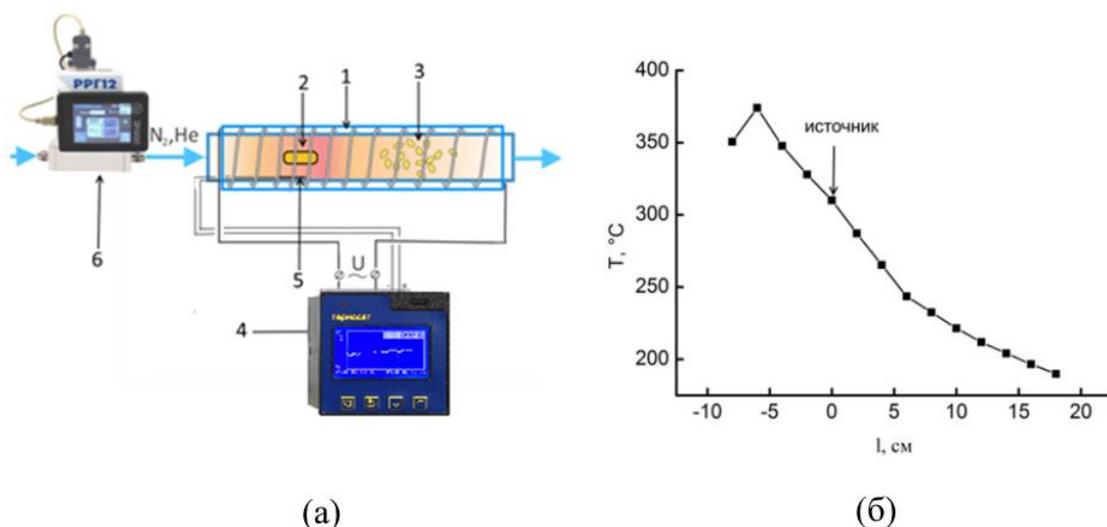


Рисунок 2.2 - а - Схема установки ПФТ с градиентным температурным полем; б - температурный профили внутри ростовой трубки

На рисунке 2.2, б представлен профиль температурного поля внутри ростовой трубы при температуре источника 305°C . Источник вещества

располагали правее по потоку газа от наиболее горячей точки печи с целью снижения обратного потока вещества.

Фотография установки по росту кристаллов с двумя температурными зонами представлена на рисунке 2.3. Принципиальная схема данной разновидности установки за некоторыми исключениями аналогична выше приведенной схеме установки с градиентным температурным полем, только в данном случае тепловое пространство печи разделено на две зоны: 1 – горячая зона для возгонки вещества; 2 – холодная зона для осаждения и роста кристаллов. Для каждой зоны была использована отдельная печь сопротивления с независимым управлением по температуре. Ключевые элементы данной установки:

- 1 – ростовая кварцевая печь с двумя однородными намотками нихромовой проволоки;
- 2 – коаксиально расположенная внутри печи кварцевая ростовая трубка с источником вещества;
- 3 – 2-х канальный контроллер температуры «Термодат 17Е6» для создания стационарного теплового поля;
- 4 – две ХА-термопары, расположенные в промежутке между печью и ростовой трубой в центрах горячей и холодной зон;
- 5 – контроллер-расходомер для управления потоком инертного газа в низкоинтенсивном режиме ($0.001-0.1 \text{ см}^3 / \text{с}$), продуваемого через ростовую трубу в процессе выращивания кристаллов.

Для ростовой установки данного типа был задействован более точный контроллер – расходомер EL-FLOW Prestige FG-200CV (Bronkhorst, Нидерланды). На рисунке 2.3, б приведены профили температурного поля при фиксированной температуре горячей зоны $T_1 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ и различных температурах холодной зоны T_2 . Как видно, температурное поле в холодной зоне характеризуется слабым градиентом ($\leq 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$), а в промежутке между горячей и холодной зоной имеет место резкий перепад с градиентом $20-30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$.

Применение двузонной схемы позволяет более четко задавать температурное поле внутри ростовой трубки, что является преимуществом перед градиентным способом.

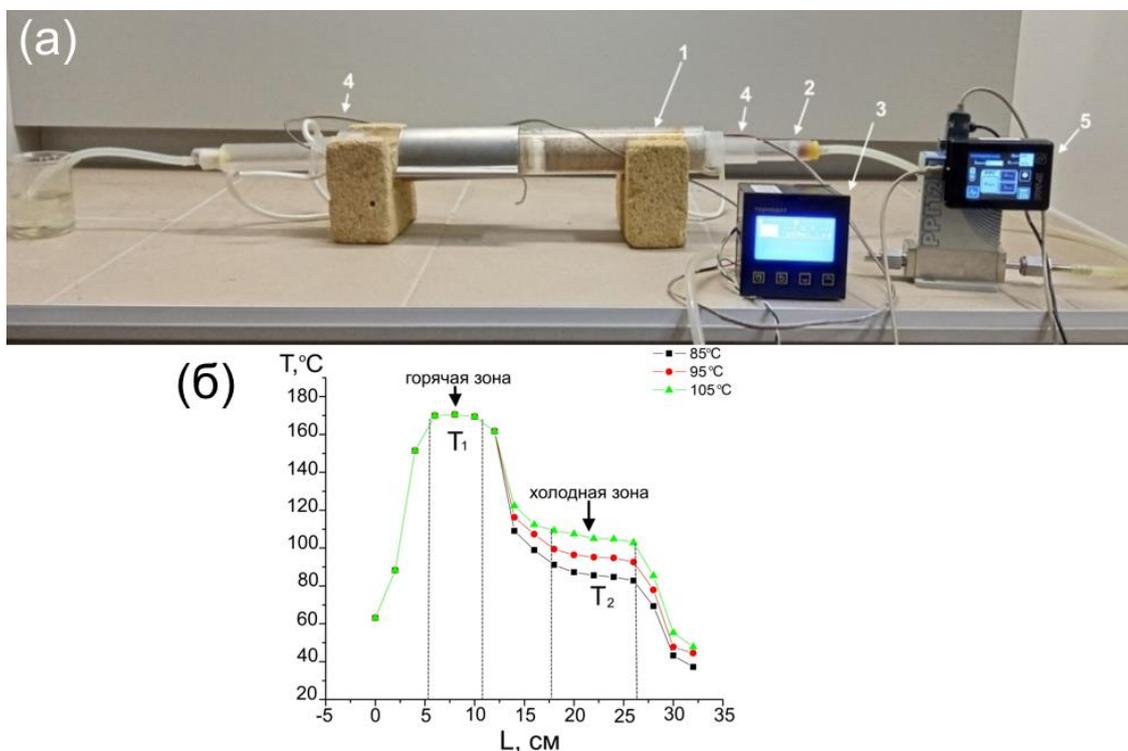


Рисунок 2.3 - а - Установка по росту органических кристаллов методом ПФТ с двумя температурными зонами; б - температурные профили внутри ростовой трубки при разных температурах холодной зоны

В ходе ростовых опытов использовали два типа лодочек для источников вещества: открытый и закрытый. В качестве открытого источника вещества (рисунок 2.4, а) использовали продольно срезанную коммерческую стеклянную виалу объемом 4 мл с размерами 15×45 мм (4ML-13-V1001C, ALWSCl). Закрытый источник вещества (рисунок 2.4, б) представлял собой коммерческую стеклянную виалу объемом 2 мл, с плоским дном, с размерами 12×32 мм и диаметром выходного круглого отверстия 5.9 мм (2ML-9-V1001, ALWSCl). При использовании открытого источника значительно увеличивалась интенсивность возгонки вещества, что обеспечивало более быстрый рост кристаллов.

В качестве ростовой подложки использовали алюминиевую пищевую фольгу (20 мкм) для удобства изъятия кристаллов из ростовой трубки. Также осаждение и рост кристаллов для внешнего визуального контроля

осуществлялось непосредственно на поверхность кварцевой ростовой трубы в отсутствие какого-либо буферного материала.

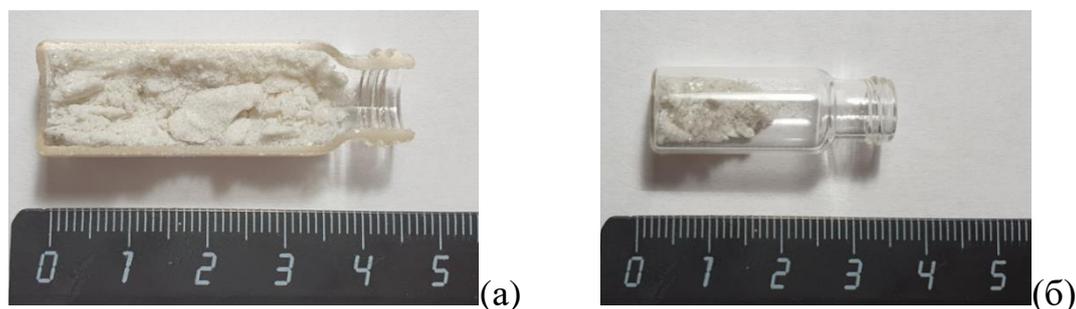


Рисунок 2.4 - Фотографии открытого (а) и закрытого (б) источников вещества

2.6. Экспериментальное определение энтальпии сублимации

Вывод основного уравнения для расчета энтальпии сублимации в условиях ПФТ представлен в [A10].

Рассмотрим твердое тело, материал которого при данном давлении и температуре, не образуя жидкости, может иметь равновесие только с собственным насыщенным паром. Пусть данное тело помещено в газовую среду при условиях, близких к нормальным, и пусть при этом давление насыщенных паров данного вещества много меньше давления несущего инертного газа. Тогда, если в окружающей среде парциальное давление данного материала меньше насыщенного, с поверхности тела происходит возгонка пара. Если давление пара в среде больше насыщенного, происходит сублимация вещества из пара - образование и рост кристаллов.

В квазистационарном приближении текущее распределение объемной концентрации пара $n(x, y, z)$ описывается уравнением Лапласа $\nabla^2 n = 0$, а плотность потока испарения – законом Фика $\mathbf{j} = -D\nabla n$, где D – коэффициент диффузии пара в газовой среде. Граничные условия, установленные Максвеллом, таковы: на поверхности тела S концентрация пара равна концентрации насыщенного пара n_s , а на большом удалении от тела – некоторому значению n_∞ . Количество молекул, испаренное с поверхности в единицу времени, дается интегралом плотности потока по поверхности тела

$$I = \iint_S \mathbf{j} d\mathbf{S} = D(n_s - n_\infty)F(S) \quad (2.7)$$

где $F(S)$ - некоторая функция, определяемая только геометрией твердого тела. Так, в случае, если твердое тело имеет вид полусферы, лежащей своей плоской стороной на плоской подложке, то $F=2\pi R$, где R - радиус полусферы ([243], с. 375).

Согласно молекулярно-кинетической теории газов выражение для коэффициента диффузии малой примеси газа, состоящего из одного сорта молекул, имеет вид ([244], с. 145):

$$D = \frac{vl}{3}, \quad (2.8)$$

где $v = (2k_B T / \mu)^{1/2}$ - средняя относительная скорость соударения молекул примеси и несущего газа (внешней атмосферы), μ - приведенная масса сталкивающихся частиц, k_B - постоянная Больцмана, $l = 1/(n_0 \sigma)$ - средняя длина свободного пробега молекул пара в несущем газе (предполагается, что концентрация пара много меньше концентрации несущего инертного газа, $n_s \ll n_0$), σ - сечение столкновения молекулы пара с молекулами несущего газа. Т. к. постоянное давление несущего газа $p = n_0 k_B T$, то температурная зависимость длины свободного пробега определяется формулой $l = k_B T / p \sigma$, при этом предполагаем, что сечение столкновений пренебрежимо мало зависит от температуры. В этом приближении

$$D = \frac{\sqrt{2}(k_B T)^{3/2}}{3 p \sigma \sqrt{\mu}}. \quad (2.9)$$

Давление насыщенного пара над поверхностью источника вещества как функция температуры определяется формулой ([245], с. 295):

$$P^* = A \cdot T^{(c_p - c)/R} \exp(-\Delta H_{S,0} / RT), \quad (2.10)$$

где A - постоянная, c_p - изобарная молярная теплоемкость пара, c - теплоемкость твердого тела, $\Delta H_{S,0}$ - энтальпия возгонки или сублимации при температуре 0 К. Энтальпия сублимации при произвольной температуре T при этом дается формулой (там же):

$$\Delta H_s \approx \Delta H_{s,0} + (c_p - c)T. \quad (2.11)$$

Допустим, что в условиях эксперимента $n_s \gg n_{\infty}$, так что в формуле (2.7) концентрацией пара на удалении от испаряющегося тела можно пренебречь. Подставляя (2.9) и (2.10) в (2.7), получаем скорость испарения твердого тела как функцию температуры:

$$I = \frac{A\sqrt{2k_B}}{3p\sigma\sqrt{\mu}} \cdot T^{(c_p - c)/R + 1/2} \exp(-\Delta H_{s,0}/RT) F(S) \quad (2.12)$$

Если константу эксперимента обозначить как

$$C = \frac{A\sqrt{2k_B}}{3p\sigma\sqrt{\mu}} \cdot F(S) \quad (2.13)$$

то выражение (2.12) принимает вид

$$I = C \cdot T^{(c_p - c)/R + 1/2} \exp(-\Delta H_{s,0}/RT) \quad (2.14)$$

С учетом того, что количество молекул, испаренное в единицу времени, равно $I = \Delta m / (M \cdot \tau)$ (Δm – величина потери массы навески, τ – длительность опыта), экспериментальное измерение $I(T)$ позволяет найти энтальпию сублимации при нулевой температуре по температурной зависимости (2.14) и пересчитать ее для температуры эксперимента по формуле (2.11).

Для обработки данных удобнее преобразовать (2.14) к виду

$$\ln I = \ln C + (0.5 + (c_p - c)/R) \ln T - \frac{\Delta H_{s,0}}{RT} \quad (2.15)$$

Перейдем в уравнении (2.15) к координате $x = T^{-1}$. Тогда

$$\ln I = \ln C - (0.5 + (c_p - c)/R) \ln x - \frac{\Delta H_{s,0}x}{R} \quad (2.16)$$

Если измерения производятся в узком диапазоне температур $[T_0, T_0 + \Delta T]$, так что $\Delta T \ll T$, а также, следовательно, $|\Delta x| \ll |x|$, логарифм можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись линейным членом по приращению x :

$$\ln x \approx \ln x_0 + \frac{\Delta x}{x_0} = \ln x_0 + \frac{x}{x_0} - 1$$

Тогда

$$\ln I \approx \ln C - (0.5 + (c_p - c) / R) (\ln x_0 - 1) - \left(\frac{\Delta H_{s,0}}{R} + \frac{c_p - c + 0.5R}{Rx_0} \right) x. \quad (2.17)$$

Далее, с учетом (2.11) замечаем, что энтальпия сублимации при температуре T_0 дается формулой

$$\Delta H_{s,0} + \frac{c_p - c}{x_0} = \Delta H_s(T_0), \quad (2.18)$$

откуда

$$\ln I \approx \ln C - (-0.5 + (c_p - c) / R) (\ln x_0 - 1) - \left(\frac{\Delta H_s(T_0)}{R} + \frac{0.5}{x_0} \right) x. \quad (2.19)$$

Выражение (2.19) можно переписать в виде

$$\ln I \approx \text{const} - \left(\frac{\Delta H_s(T_0)}{R} + 0.5T_0 \right) \frac{1}{T} = A - \frac{B}{T}, \quad (2.20)$$

где

$$\text{const} = A = \ln C + (0.5 + (c_p - c) / R) (\ln T_0 + 1). \quad (2.21)$$

Т. о., построив график зависимости $\ln I$ от T^{-1} , который в малом диапазоне температур $[T_0, T_0 + \Delta T]$ будет близок к прямой, можно найти энтальпию сублимации в начале интервала температур $\Delta H_s(T_0)$ по формуле (2.20).

Интенсивность возгонки I в зависимости от температуры была исследована на установке ПФТ в градиентном температурном поле с использованием выражения (2.20). В ходе экспериментов ростовую трубу продували азотом в низкоинтенсивном режиме при фиксированном расходе 0.2 л/ч. Давление внутри ростовой трубы, таким образом, было слегка избыточным относительно внешнего атмосферного. В качестве источника вещества использовали закрытые лодочки. Центр виалы, ориентированной отверстием в сторону потока газа, располагали в точке контроля температуры. Вес источника с веществом перед началом и по окончании эксперимента определяли на аналитических весах AUW-220D. Длительность опыта для каждого вещества была одинаковой. Отработка методики проведена для нафталина, антрацена и

тетрацена, для которых имеется достаточное количество литературных данных (таблица 1.4) для сравнения полученных результатов.

2.7. Микроскопия

Образцы кристаллов изучали с помощью оптического микроскопа BX61 (Olympus, Япония) и лазерного сканирующего конфокального микроскопа LEXT OLS 3100 (Olympus, Япония). Толщину кристаллических пленок и пластин определяли с помощью микроскопа LEXT OLS 3100 в режиме конфокального сканирования. Для получения оптических изображений с высоким разрешением поверхностных неоднородностей применяли режим съемки в условиях глубокого фазового контраста, обеспечиваемого DIC-призмой Номарского, входящей в комплектацию микроскопов BX61 и LEXT OLS 3100. Исследование образцов кристаллов в скрещенных поляризаторах в проходящих лучах проводили на поляризационном микроскопе Jenavert (Carl Zeiss, Германия). Анализ поверхности подложек после высыхания капли с раствором 4P в толуоле проведен на люминесцентном микроскопе Olympus IX81 (Япония).

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra (NT-MDT, Россия) в режиме полуконтактного метода (зонды серии NSG01 с жесткостью кантилевера 5.1 Н/м, резонансной частотой 103 кГц, радиусом закругления иглы - не более 10 нм), откалиброванного в горизонтальной плоскости по образцу TGZ1 (NT-MDT). Калибровку измерений по z-координате выполняли по элементарным ступеням на базальной грани кристалла калиевой слюды, сформированным с помощью обработки его «свежего» скола в 50% водном растворе плавиковой кислоты [246]. Полученные топограммы обрабатывали и анализировали с помощью программы Gwyddion [247].

2.8. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Рентгеновские дифракционные эксперименты для монокристаллов были проведены при 295 и 85 К на дифрактометрах: **Xcalibur S** (Oxford Diffraction), оборудованном двухкоординатным CCD-детектором; **XtaLAB Synergy R, DW**

system, HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction). Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [248]. Программа JANA2006 [249] использована для поиска и уточнения параметров структурной модели (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений). Координаты атомов углерода были найдены методом charge flipping по программе Superflip [250] и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Координаты атомов водорода найдены из анализа разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурных параметров атомов углерода или были зафиксированы геометрически.

Для экспресс-анализа структуры монокристаллических пластинок дифракционные эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре RigakuMiniflex 600 (Rigaku, Япония), излучение $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр), $\lambda = 1.54178$ Å. Скорость записи 2 град/мин. Предварительно кристаллические образцы были приклеены на кварцевую подложку, и рентгено-дифракционное отражение фиксировалось от развитой грани плоских кристаллов.

Визуализация структурных данных и анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах выполнены с помощью программного пакета Mercury [251].

2.9. Исследование поверхностных свойств

Исследование поверхностного натяжения растворов и краевого угла смачивания проведены на оптическом приборе OCA 15EC (Dataphysics, Германия) при $22 \div 24^\circ\text{C}$. Поверхностное натяжение насыщенных растворов в толуоле определяли по методу висячей капли. Во избежание испарения капля раствора выдавливалась внутрь небольшой герметичной кварцевой кюветы с прозрачными стенками. Поверхностное натяжение капли насыщенного раствора было также определено в условиях атмосферы насыщенной парами изопропилового спирта, который предварительно наливали на дно кварцевой кюветы. Определение поверхностной энергии σ_{001}^V было проведено только для развитой грани (001) с помощью модифицированного уравнения Юнга с

использованием экспериментально измеренных значений краевого угла смачивания θ_{001} тридистиллированной водой [252]:

$$\cos \theta_{001} = -1 + 2(\sigma_{001}^V \cdot \sigma_w^d)^{1/2} / \sigma_w, \quad (2.22)$$

где $\sigma_w = 72.8$ мДж/м² и $\sigma_w^d = 21.8$ мДж/м² [253] – поверхностное натяжение воды и вклад дисперсионных сил в данную величину соответственно.

2.10. Расчет поверхностной энергии граней кристаллов

Поверхностная энергия граней кристаллов была рассчитана методом атомного силового поля OPLS [254]. В расчетах были использованы рентгеноструктурные данные о взаимном расположении молекул в кристалле, а также – о положении атомов в молекуле, на основе чего были построены параллельные молекулярные бислои (кластеры), лежащие в одной из трех кристаллографических плоскостей (001), (010), (110) или (100), содержащие 78 молекул в случае расчета энергии плоскости (001) и по 54 молекулы в трех остальных указанных ориентациях плоскостей. Определялась полная ван-дер-ваальсова энергия ориентированного бислоя U_{hkl} . Далее аналогично вычислялась энергия идентичных монослоев, составляющих бислой, U_{1hkl} . Энергия связи бислоев равна $\Delta U_{hkl} = U_{hkl} - 2U_{1hkl}$. В модели принято, что положительно определенная энергия когезии равна $-\Delta U_{hkl}$, а поверхностная энергия равна отношению энергии когезии к удвоенной площади монослоя: $\sigma_{hkl} = -\Delta U_{hkl} / (2 \cdot S_{1hkl})$ [252,253].

2.11. Спектры поглощения и фотолюминесценции

Спектры поглощения и люминесценции растворов в толуоле измеряли в кварцевой кювете (оптический путь 1 см) с помощью спектрофотометров Shimadzu UV-3101PC, Cary 300 UV-Vis и спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301PC. Регистрацию спектров люминесценции растворов проводили в положении кюветы под 45° к возбуждающему лучу для минимизации эффекта репоглощения. Возбуждение люминесценции в растворах тетрацена проводили при $\lambda_{ex} = 395$ нм.

ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, РОСТ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Линейные ацены

3.1.1. Уточнение параметров фазовых переходов и исследование термической стабильности методами ДСК и ТГА

Кривая ДСК, характеризующая тепловое поведение образца тетрацена в герметичном тигле, представлена на рисунке 3.1, а. Установленные параметры фазовых переходов приведены в таблице 3.1. При нагревании образцов тетрацена выявляются два эндотермических пика: малый при температуре $T_{tr} = 310.0 \pm 0.1$ °С с энтальпией $\Delta H_{tr} = 0.9 \pm 0.1$ кДж/моль ($Cr_1 - Cr_2$) и большой при температуре $T_m = 343.0 \pm 0.1$ °С с энтальпией $\Delta H_m = 35.6 \pm 0.5$ кДж/моль ($Cr_2 - L$), связанные с полиморфным фазовым переходом и плавлением соответственно. При охлаждении расплав тетрацена кристаллизуется значительно ниже температуры плавления $T_m (L - Cr_2')$ с переохлаждением $\Delta T_m = 50 - 60$ °С. Небольшой экзотермический переход наблюдается при температуре 137 °С ($Cr_2' - Cr_1'$). Однако, если в первом цикле образец не нагревать до температуры плавления T_m , то при охлаждении наблюдается обратный экзотермический переход из высокотемпературной в низкотемпературную кристаллическую фазу с температурным гистерезисом около 0.5 °С.

Согласно представленным в таблице 1.3 литературным данным [86,87], полиморфный переход в тетрацене наблюдался в районе 308-309 °С, а плавление на 7-10 °С выше, чем определено в наших условиях (таблица 3.1). Несоответствие в температурах плавления возможно связано с различием состава инертной атмосферы, в которой выполнялась герметизация тиглей. В работе [86] указывается, что при плавлении происходит разложение тетрацена, что влияет на точность определения величины энтальпии плавления ΔH_m .

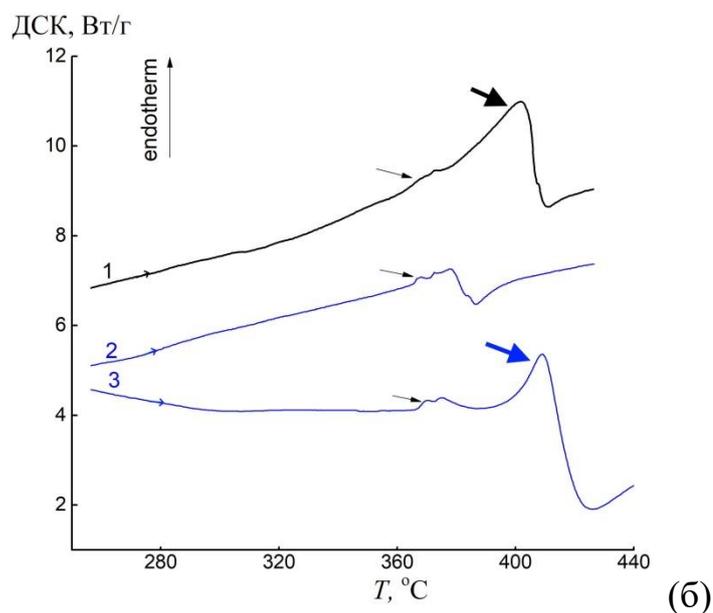
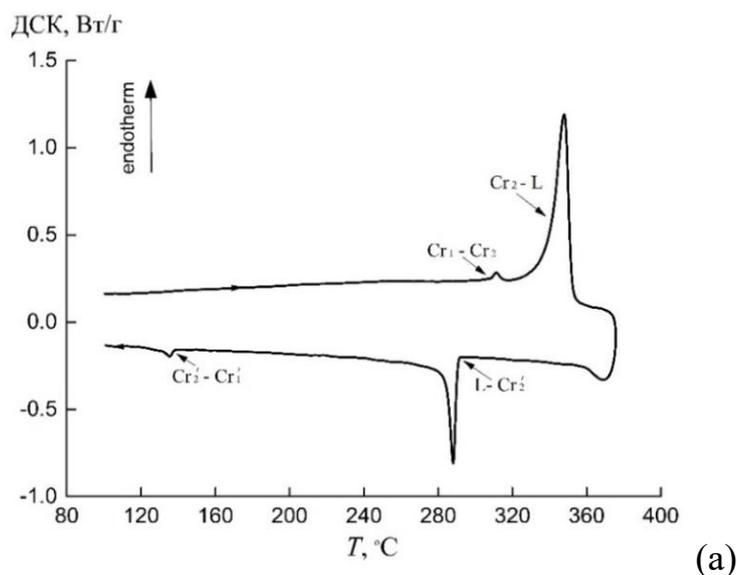


Рисунок 3.1 - Кривые ДСК тетрацена (а) и пентацена (б). Для пентацена (б): 1 – кривая нагревания образца в открытом тигле, 10 °С/мин; 2 и 3 – кривые нагревания образцов в закрытых тигле со скоростями 10 и 50 °С/мин, соответственно

В наших экспериментах также установлено, что в процессе плавления тетрацен подвергается частичной химической деградации, на что указывают как невозпроизводимость результатов при втором и последующих циклах нагревания, так и результаты сравнения спектров поглощения растворов исходного материала и образцов, нагретых до температур ниже и выше T_m , представленные ниже. Соответственно, в эндотермический пик, отвечающий плавлению образца, также вносит вклад процесс деградации тетрацена. Разделить эти вклады и выделить вклад плавления в настоящих экспериментах

не удалось. Поэтому определенная ошибка для теплоты плавления связана лишь с погрешностью определения площади пика для серии экспериментов, а истинная энтальпия плавления данного соединения имеет меньшее значение.

Таблица 3.1 - Параметры фазовых переходов кристаллов тетрацена и пентацена

кристалл II → кристалл I		кристалл I → жидкость	
T_{tr} , °C	ΔH_{tr} , кДж/моль	T_m , °C	ΔH_m , кДж/моль
тетрацен			
310.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	343.0 ± 0.1	35.6 ± 0.5
пентацен			
-	-	390 – 415	-

На рисунке 3.1, б представлена серия кривых ДСК в фазе нагрева для образцов пентацена из исходного коммерческого материала. Кривая 1 характеризует нагрев образца массой 0.8 мг в открытом тигле со скоростью 10 °C/мин. При нагреве до 425 °C потеря массы данным образцом составила около 80%. В области температур 365 – 375 °C имеют место некоторые изменения, сопровождающиеся поглощением тепла (отмечено малой черной стрелкой). Далее, как видно, наблюдается большой размытый эндотермический пик, максимум которого приходится на 401 °C (отмечен большой черной стрелкой).

Кривая 2 характеризует нагрев образца пентацена массой 0.8 мг в закрытом тигле со скоростью 10 °C/мин. В данном случае в области температур 365 – 375 °C особенности эндотермических изменений более выражены (область отмечена черной стрелкой), однако далее образец ведет себя иначе, чем в первом случае. При нагреве образца пентацена массой 1.6 мг в закрытом тигле со скоростью 50 °C/мин (кривая 3) наблюдается повторение предыдущего случая в поведении материала при 365 – 375 °C (область отмечена черной стрелкой), однако далее образец ведет себя подобно как в первом случае (кривая 1), разве что максимум эндотермической реакции смещается к 409 °C. При повторном термоциклировании особенности, наблюдаемые в первом термоцикле, не воспроизводятся.

Согласно литературным сведениям [86], пентацен становится нестабильным в районе 330 °С, а приблизительно при 360 °С происходит его термическое разложение. Как и в случае с тетраценом, процессу плавления вещества, по-видимому, сопутствует реакция разложения, в связи с чем по полученным экспериментальным данным можно лишь предположить, что температура плавления пентацена находится в интервале 390 – 415 °С.

На рисунке 3.2 представлены нормированные спектры поглощения (сплошные кривые) и люминесценции (пунктирные кривые) растворов в толуоле однократно перекристаллизованного тетрацена (кривые 1) и образцов, подвергшихся нагреву немного выше полиморфного перехода до 325 °С (кривые 2) и перегретого выше температуры плавления T_m (кривые 3). Из рисунка 3.2 видно, что спектры поглощения и люминесценции раствора исходного тетрацена (кривая 1) совпадают по форме с известными из литературы [74,122]. Спектры тетрацена (кривая 2), нагретого до температуры 325 °С совпадают со спектрами чистого тетрацена в видимой области и несколько расходятся в области УФ. Разность спектров поглощения растворов чистого тетрацена и нагретого до температуры 325 °С (кривая δ_{12}) убывает с увеличением длины волны по закону, характерному для спектра рассеяния Рэлея. Это указывает на наличие в растворе данного образца, помимо мономера тетрацена, неких рассеивающих частиц, появление которых, вероятно, связано с частичной дегградацией вещества.

Спектр поглощения раствора образца тетрацена (кривая 3), перегретого выше T_m , практически не структурирован и также, как и описанная выше разность спектров δ_{12} , имеет характерную для спектра рэлеевского рассеяния форму. При этом просматривается слабовыраженная колебательная структура спектра мономера. Зарегистрированный спектр эмиссии этого раствора существенно отличается от спектра мономера тетрацена, и содержит в себе артефакты, связанные с рассеянием возбуждающего света. Описанные спектральные измерения указывает на значительные химические изменения в

составе образца тетрацена, подвергнутого расплавлению, тем самым подтверждают эффект деградации вещества.

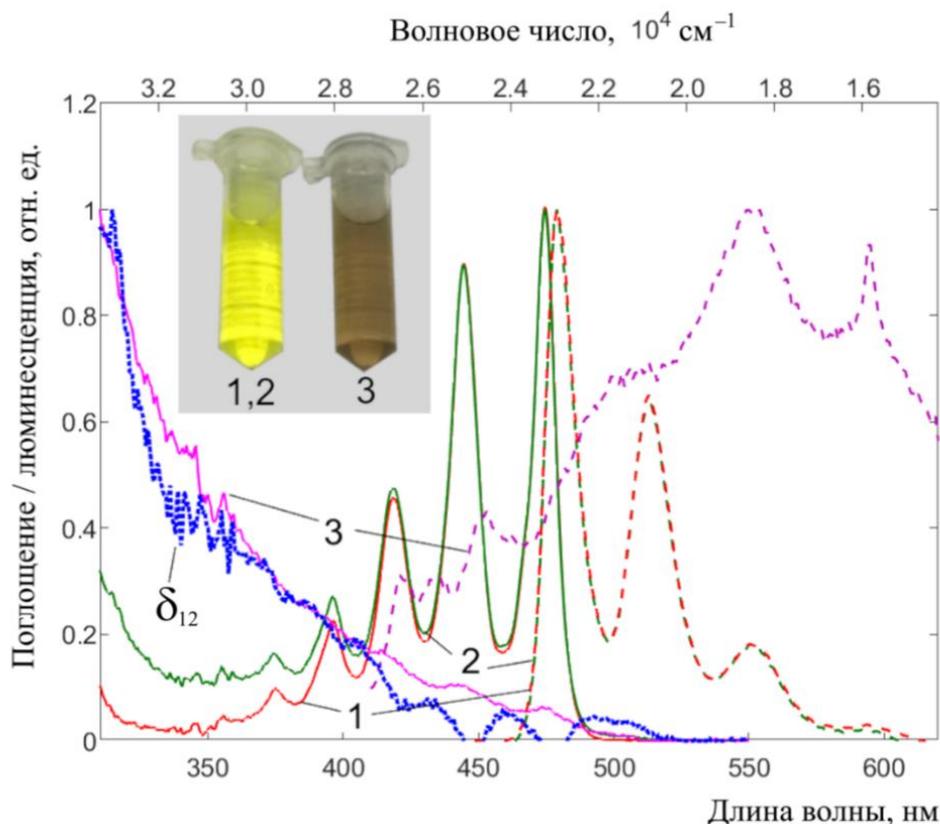


Рисунок 3.2 - Нормированные спектры поглощения (сплошные кривые) и люминесценции (пунктирные кривые) растворов в толуоле образцов тетрацена: однократно перекристаллизованного (1), после нагревания до 325 °С (2) и выше температуры плавления (3); (δ_{12}) – нормированная разность спектров поглощения (1) и (2). На врезке приведены изображения пробирок с концентрированными растворами (1) и (3)

3.1.2. Растворимость антрацена и тетрацена

Экспериментально установлена растворимость C_0 тетрацена при 20 °С в бензоле и толуоле методом определения доли сухого осадка при осушении насыщенного раствора в объеме 20 мл: в бензоле - $C_0 = 0.6 \pm 0.1$ г/л, в толуоле - $C_0 = 0.5 \pm 0.1$ г/л. Кроме того была определена растворимость в толуоле при 50 °С методом контроля нерастворенного осадка в течение длительной изотермической выдержки раствора: $C_0 = 2.0 \pm 0.2$ г/л.

Данные по растворимости C_0 линейных аценов в толуоле при 20 °С с учетом полученного значения для тетрацена представлены в виде

полулогарифмической зависимости от числа n ароматических колец на рисунке 3.3.

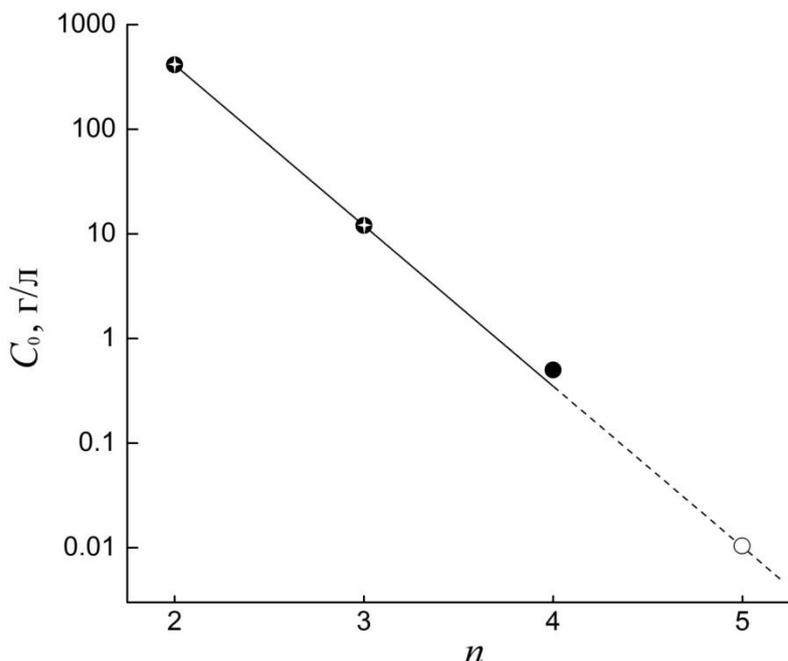


Рисунок 3.3 - Растворимость линейных аценов в толуоле при 20 °С в зависимости от количества n сопряженных колец (+ - литературные данные, • – эксперимент, ○ – аппроксимация)

Как видно, зависимость растворимости молекул линейных аценов от числа сопряженных колец n четко описывается экспоненциальной функцией:

$$C_0 = a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot n), \quad (3.1)$$

где $a_1 = (488 \pm 12) \cdot 10^3$, $a_2 = 3.538 \pm 0.013$ ($R^2=1$). Экстраполируя данную зависимость до $n = 5$, можно оценить значение величины растворимости в толуоле для пентацена: $C_0 = 0.01$ г/л (полая точка на рисунке 3.2).

В приближении регулярных растворов на основе модели Скэтчарда – Гильдебранда ((2.3), (2.4)) для антрацена и тетрацена построены кривые растворимости в толуоле, которые представлены на рисунке 3.4. Для расчета были использованы следующие параметры: температура и энтальпия плавления для антрацена - $T_{m,2} = 491$ К и $\Delta H_{m,2} = 29.8$ кДж/моль (усреднение по данным [61,83–85]), а для тетрацена использованы установленные нами значения (таблица 3.1); молярные объемы $V_{m,i} = M_i/\rho_i$ (ρ_i – плотность) для толуола - $106.3 \cdot 10^{-6}$, антрацена – $142.4 \cdot 10^{-6}$ и тетрацена - $172.6 \cdot 10^{-6}$ м³·моль⁻¹. Параметр A

в избыточной энергии Гиббса в (2.4) определен через известную концентрацию насыщенного раствора: для антрацена C_0 (16.5 °C) = 8 г/л [107], $A = 8.28 \cdot 10^6$ Дж/м³, для тетрацена C_0 (20 °C) = 0.5 г/л, $A = 4.60 \cdot 10^6$ Дж/м³.

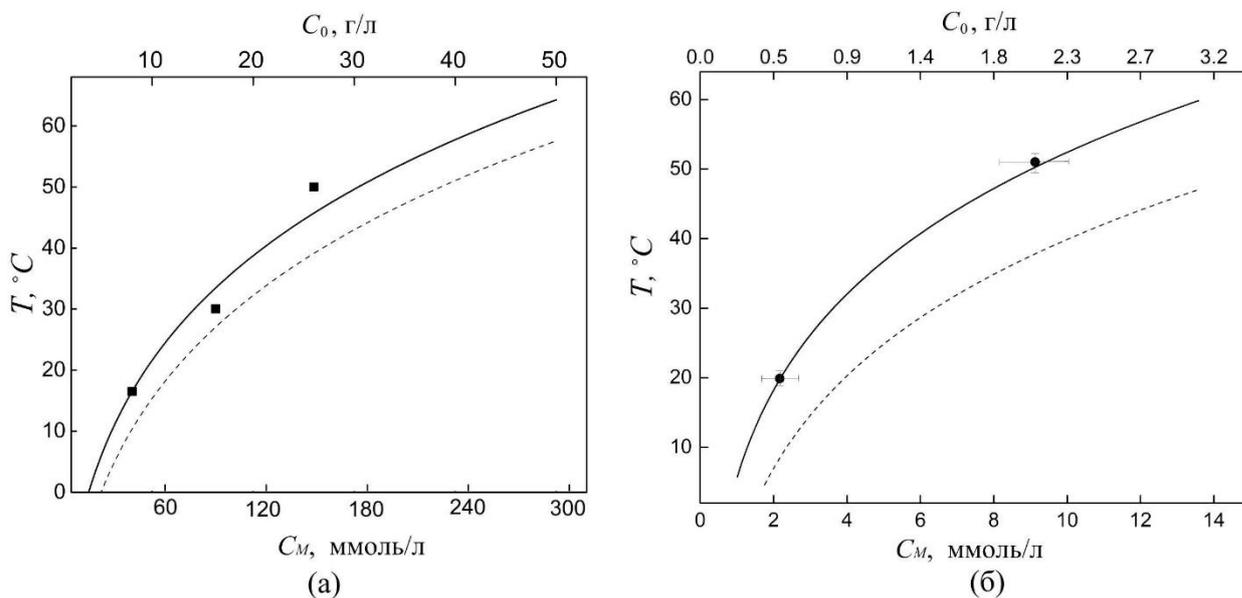


Рисунок 3.4 - Кривые растворимости антрацена (а) и тетрацена (б) в толуоле, построенные в приближениях регулярных (сплошная линия) и идеальных (пунктирная линия) растворов. Точками отмечены литературные данные (антрацен) и установленные в данной работе (тетрацен) значения

Как видно из рисунка 3.4, а, построенная в приближении регулярных растворов кривая растворимости антрацена удовлетворительно согласуется с литературными данными, представленными на графике в виде черных точек [107]. Построенная кривая для тетрацена в пределах погрешности хорошо согласуется с установленным значением для 50 °C (рисунок 3.4, б). Для сравнения на графиках рисунка 3.4 в виде пунктирных линий приведены расчетные кривые растворимости в приближении идеальных растворов при $A = 0$ (модель Шредера – ван Лаара). Как видно, для тетрацена отклонение идеальной кривой растворимости от опытных точек более существенное, чем для антрацена, что может свидетельствовать о наличии у первого более выраженных специфических взаимодействий в растворах в виде агрегации молекул.

3.1.3. Рост кристаллов из растворов

Нафталин удовлетворительно растворяется в этаноле при комнатной температуре ($C_0 > 10$ г/л). Из насыщенного раствора нафталина в толуоле, используя в качестве осадителя воду, на границе раздела жидкость - воздух в течение суток формируются монокристаллические пластины сантиметрового масштаба толщиной до 1 мм (рисунок 3.5). Однако существенным недостатком нафталина является его высокая летучесть в твердом состоянии при комнатной температуре, что налагает дополнительные требования к хранению образцов (герметизация или капсулирование).

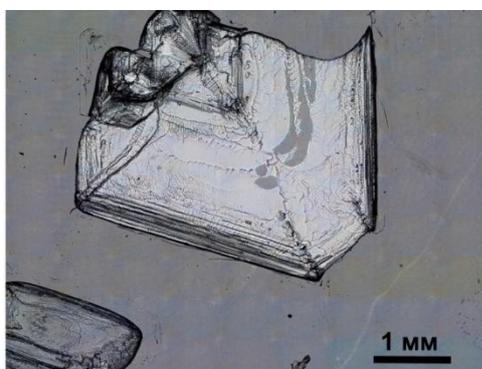


Рисунок 3.5 - Монокристаллическая пластина нафталина, выращенная из раствора этанола

Результаты исследования особенностей роста кристаллов антрацена из растворов представлены в работе [A8]. Проведена серия опытов по выращиванию кристаллов 3А из растворов с использованием ряда растворителей и осадителей. Ростовые характеристики кристаллов представлены в таблице 3.2.

При выращивании из растворов толуола и бензола рост кристаллов проходил на границе раздела жидкость – воздух. По мере увеличения в ходе роста размеров кристаллы из-за более высокой плотности оседали на дно ростового сосуда.

Средняя скорость роста, как правило, была наибольшей при использовании низко кипящих осадителей – метанола и этанола (таблица 3.2), однако морфологическое качество у таких кристаллов было невысоко: округленная форма граней и множество паразитных кристаллов на поверхности,

контактирующей в процессе роста с раствором. Кристаллы антрацена наилучшего качества (гладкая поверхность, отсутствие мелких кристалликов – паразитов, наличие огранки) были получены из растворов толуола с использованием осадителей изопропанола и бутанола-1.

Таблица 3.2 - Параметры роста из растворов (20 °С) и характеристики кристаллов антрацена

Растворитель	Осадитель	T , сутки	C_H , г/л	L_m , мм	H_m , мкм	П	V_L , мкм/ч	θ_s , град
толуол	метанол	1	10	12	60	1	500	-
	этанол	2	10	17	150	1	350	99.4 ± 0.4
	изопропанол	9	10	29	600	0	135	89.7 ± 0.3
	изопропанол	26	9	45	600	0	72	-
	бутанол-1	2	10	10	130	1	210	-
	испарение растворителя	10	12	5	-	0	21	-
бензол	метанол	2	10	8	190	1	170	98.5 ± 0.2
	этанол	2	10	22	230	1	460	100 ± 1
	бутанол-1	2	10	7	125	1	150	97.4 ± 0.2
n-Гексан	этанол	1	1	2	10	0	85	-
	бутанол-1	1	1	0,5	6	0	21	-

Примечание: T – период роста; C_H – начальная концентрация в растворителе; L_m и H_m – максимальные длина и толщина кристаллов соответственно; V_L – средняя линейная скорость роста; П – область роста (1 – граница раздела жидкость – воздух, 0 – на дне); θ_s – краевой угол смачивания развитой грани кристалла.

На рисунке 3.6, а представлены образцы пластинчатых кристаллов 3А, выращенных из толуола в парах изопропанола за 9 суток. В данном случае размеры наиболее крупных кристаллов соизмеримы с размером ростового сосуда (химический стакан – 100 мл, начальный объем раствора – 20 мл). Возникает закономерный вопрос: можно ли получить кристаллы больших размеров, используя больший объем ростовой среды? В этой связи был проведен опыт с большим масштабом ростовой среды: исходный объем раствора антрацена в толуоле – 100 мл, в качестве ростового сосуда использовали химический стакан объемом 200 мл. С использованием осадителя

– изопропанола за 26 суток действительно были выращены более крупные образцы кристаллов длиной до 45 мм (рисунок 3.6, б).

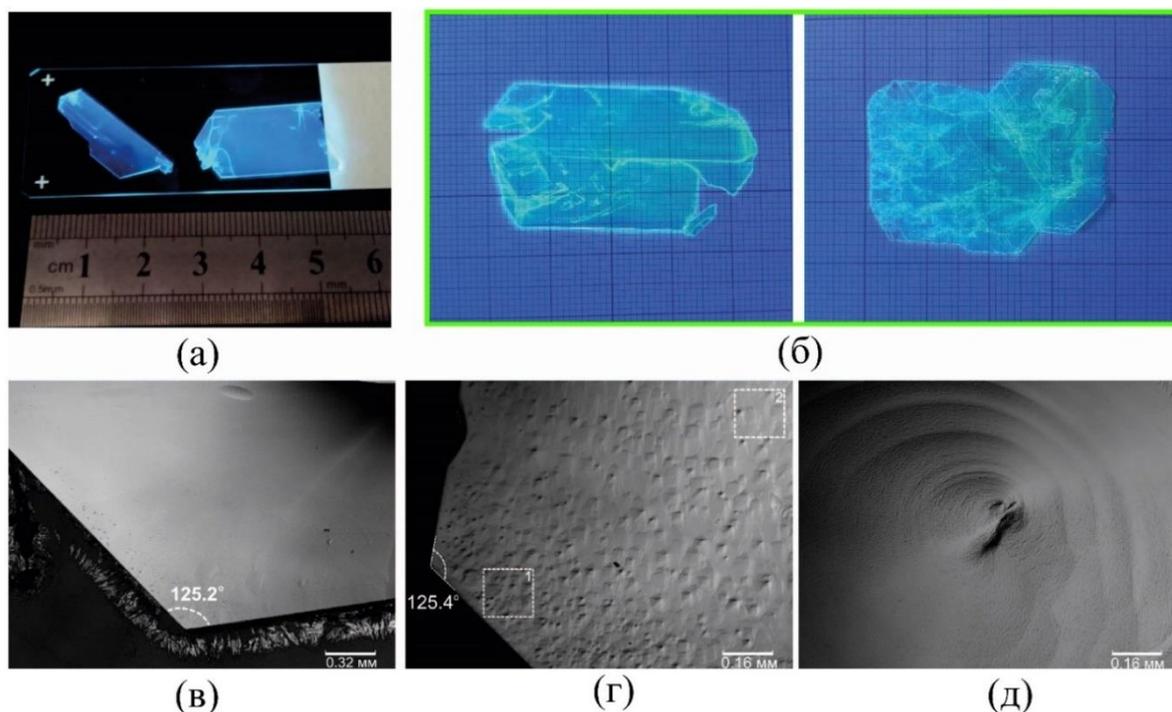


Рисунок 3.6 - Кристаллы антрацена под УФ освещением, выращенные из раствора толуола в течение 9 суток (а) и 26 суток (б); (в-д) конфокальные микроизображения поверхности кристаллов на рисунке (а): (в) – участок края кристалла с гладкой поверхностной морфологией; (г) – ямки травления на участке края кристалла; (д) – ростовой холмик конической формы. Кристаллы на рисунке (б) расположены на миллиметровой бумаге

Как видно из рисунка 3.6, а и б, кристаллы антрацена имеют огранку. Часто наблюдаются образцы, для которых значения внутренних углов между боковыми гранями кристаллам составляют приблизительно 110 и 125 градусов. Для ряда кристаллов характерно наличие гладкой поверхности, как, например, можно видеть на конфокальном изображении на рисунке 3.5, в. Однако на определённых участках поверхности развитой грани можно было наблюдать систему ямок травления, плотность которых при переходе от края кристалла к центральной части стремительно снижается. В качестве примера на рисунке 3.6, г представлено конфокальное изображение участка края кристалла, на котором в области у края (пунктирный квадрат «1») плотность ямок $n_D \sim 1 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$, а в области, выделенной пунктирным квадратом «2» $n_D \sim 0.3 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$. Наличие ямок травления на поверхности кристаллов, по-видимому, связано, как сказано выше, с оседанием кристалла на определённом этапе его развития с

поверхности раздела фаз на дно в слой менее насыщенного раствора в текущий момент времени. Можно отметить также наличие на поверхности кристаллов крупных единичных холмиков роста конической формы, в окрестностях которых поверхностная морфология менее однородная (рисунок 3.6, д).

Из раствора *n*-гексана образование кристаллов на поверхности раздела фаз не наблюдалось. В данном случае мелкие кристаллы низкого качества в значительном количестве формировались на дне раствора.

Также для сравнения были проведены исследования роста кристаллов из раствора толуола методом медленного изотермического испарения растворителя. Средняя скорость роста крупных кристаллов в данном случае, как видно из таблицы 3.2, была одной из наименьших. Кристаллические образцы имели огранку, однако на их поверхности наблюдалось большое количество мелких паразитных кристалликов.

Итак, морфологически наиболее качественные кристаллы формируются в условиях роста из растворов толуола в насыщенных парах изопропанола и бутанола – 1. По-видимому, это может быть связано с более низкой скоростью диффузионных процессов паров данных веществ, в сравнении с остальными более низкокипящими растворителями (бензол, *n*-гексан) и осадителями (метанол, этанол), что обеспечивает более медленное пересыщение раствора и тем самым способствует формированию у кристалла более совершенной формы.

Данные о росте кристаллов тетрацена представлены в таблице 3.3. Примеры образцов кристаллов приведены на рисунке 3.7.

Таблица 3.3 - Параметры роста кристаллов тетрацена из растворов (20°C)

Растворитель	C_0 , г/л	Осадитель	T , сутки	C_H , г/л	L_m , мм	H_m , мкм	V_L , мкм/ч
бензол	0.6 ± 0.1	изопропанол	7	0.2	8	50	48
	2.2 [108]	бутанол-1	4	0.25	1.5	19	16
толуол	0.5 ± 0.1 0.16 [18]	изопропанол	7	0.2	4	10	24

Примечание. C_0 – концентрация насыщенного раствора, T – период роста, C_H – начальная концентрация раствора, L_m и H_m – максимальные длина и толщина кристаллов соответственно, V_L – средняя линейная скорость роста наиболее крупных кристаллов.

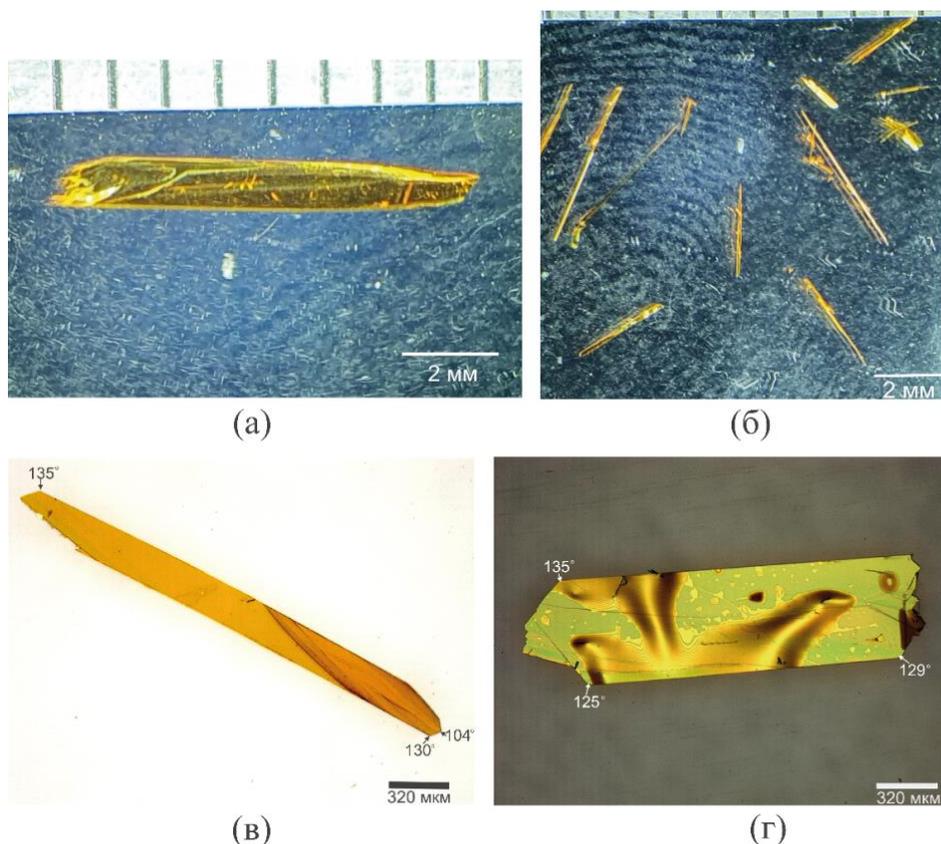


Рисунок 3.7 - Кристаллы тетрацена, выращенные из растворов бензола (а, в) и толуола (б, г)

Лучшие ростовые характеристики наблюдались при выращивании из раствора бензола в атмосфере, насыщенной парами изопропанола. Выращенный в данных условиях наиболее крупный образец кристалла тетрацена достигал в длину 8 мм при толщине около 50 мкм (рисунок 3.7, а).

Рост кристаллов в растворах толуола происходил более медленно. В данном случае крупные кристаллы, как правило, формировались в форме игл (рисунок 3.7, б). Боковые стороны плоских кристаллов имеют огранку. Между боковыми гранями отмечается наличие характерных углов: 104, 125, 130 и 135 градусов (рисунок 3.7, в, г).

Развитая грань кристаллов тетрацена, как правило, характеризуется наличием ростовых макроступеней и некоторой текстуры (рисунок 3.7, в). Наблюдаются также кристаллы с гладкой поверхностью (рисунок 3.7, г). На рисунке 3.8 приведена АСМ топограмма участка развитой поверхности одного из таких кристаллов. На представленном изображении наблюдаются

элементарные ступени роста высотой $h_0 = 1.3 \pm 0.1$ нм (см. профиль сечения на рисунке 3.8). Установленное значение h_0 согласуется с результатом, представленным в работе [255] для кристалла, выращенного из паровой фазы.

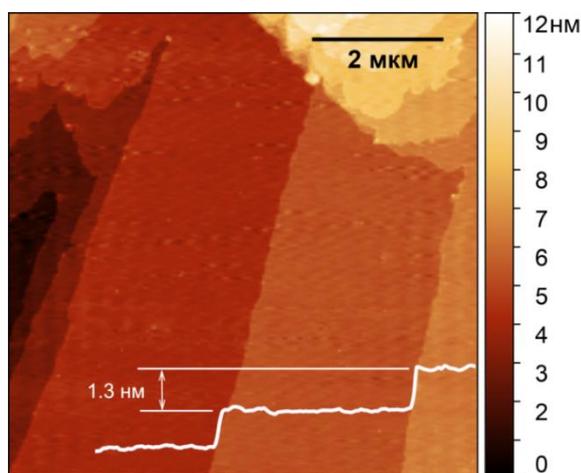


Рисунок 3.8 - Топографическое (АСМ) изображение участка поверхности грани (001) кристалла тетрацена с профилем сечения по горизонтали (белая линия)

3.1.4. Рост кристаллов и определение энтальпии сублимации в условиях парового физического транспорта

Экспериментальное определение энтальпии сублимации. На примере нафталина, антрацена и тетрацена проведена серия экспериментов по определению энтальпии сублимации ΔH_s с помощью предложенного оригинального термогравиметрического метода [A10]. Время каждого ростового эксперимента было фиксированным: 4 ч для нафталина и 5 ч для антрацена и тетрацена. При каждой температуре, задаваемой в месте нахождения источника вещества, было проведено по 3 опыта.

Графики зависимости логарифма интенсивности потери массы источника вещества от обратной температуры для исследуемых линейных аценов представлены на рисунке 3.9. Стрелками на графиках нафталина и антрацена отмечены положения точек при температуре плавления: 353 и 491 К соответственно.

Как видно, для нафталина в интервале 328 – 353 К зависимость $\ln(I) = f(T^{-1})$ наиболее близка к линейной ($R^2 = 0.996$), а выше температуры плавления для жидкой фазы точки следуют более круто вверх по нелинейной траектории.

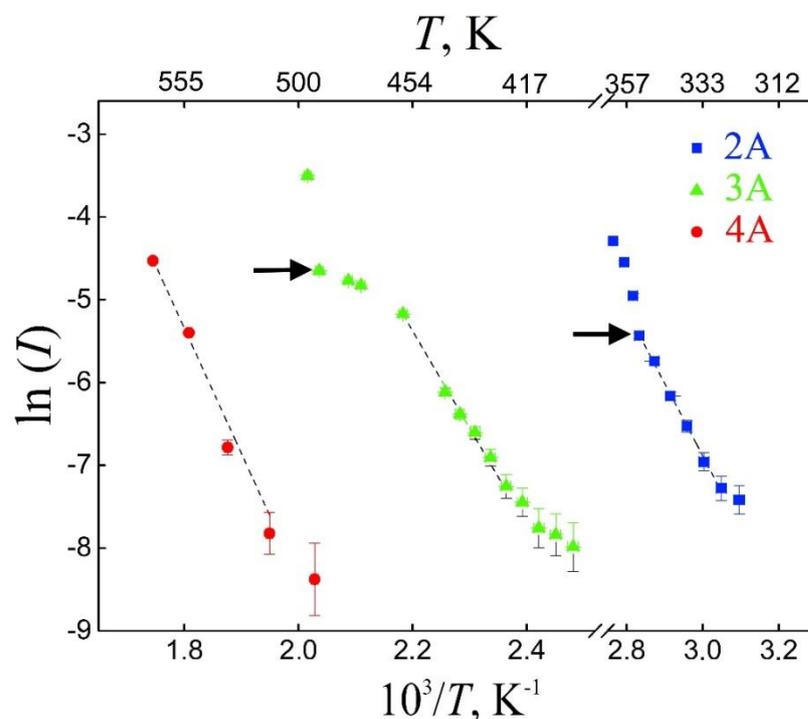


Рисунок 3.9 -. Зависимость интенсивности потери массы источника вещества от обратной температуры для нафталина, антрацена и тетрацена

Для антрацена в исследованной области температур наилучшая сходимость точек к линейной зависимости достигается на интервале 423 – 458 К ($R^2 = 0.995$). При более высоких температурах твердой фазы антрацена вплоть до точки плавления, как видно, траектория $\ln(I) = f(T^{-1})$ значительно выполаживается, а при перегреве в расплавленное состояние также круто уходит вверх. Выполаживание зависимости вблизи температуры плавления возможно связано со спеканием порошкообразного материала, что приводит к снижению удельной поверхности твердой фазы и, соответственно, уменьшению потока испаряющихся молекул.

Для тетрацена в исследованной области температур наилучшее приближение к линейной зависимости достигается на интервале 513 – 573 К ($R^2=0.992$).

Результаты интерполяции экспериментальных данных по формуле (2.20) и определённые значения величины энтальпии сублимации $\Delta H_{S,T}$ для нафталина, антрацена и тетрацена в соответствующих температурных интервалах с наилучшей сходимостью к линейной зависимости представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Экспериментальные данные по энтальпии сублимации ΔH_S исследуемых линейных аценов

nA	A	B	T, К	$\Delta H_{S,T} / \Delta H_{S,298}$, кДж/моль
2A	19.4 ± 0.7	8700 ± 200	328 - 353	$71 \pm 2 / 70 \pm 2$
3A	20.5 ± 0.7	11700 ± 300	423 - 458	$96 \pm 3 / 92 \pm 3$
4A	22 ± 3	15000 ± 1000	513 - 573	$124 \pm 10 / 121 \pm 10$

Для пересчета величин энтальпии сублимации при 298 К были использованы литературные данные о температурной зависимости изобарной молярной теплоемкости для нафталина [82], антрацена [256] и тетрацена [86]. Полученные значения $\Delta H_{S,298}$ представлены в таблице 3.4. Полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными для исследуемых линейных аценов, представленными в таблице 1.4.

Рост кристаллов нафталина. Кристаллы нафталина, представленные на рисунке 3.10, а, были сформированы естественным образом на стенках пластмассового сосуда с веществом при 0 °С. Как видно, кристаллы по форме выпуклые, длиной до 5 мм с наличием отдельных граней. При термостатировании при 45 °С закупоренной стеклянной вials с мелкокристаллическим веществом на дне в течение 10 часов на подвешенной под крышкой нитке были выращены пластинчатые ограненные кристаллы нафталина длиной до 10 мм и толщиной до 1 мм (рисунок 3.10, б).

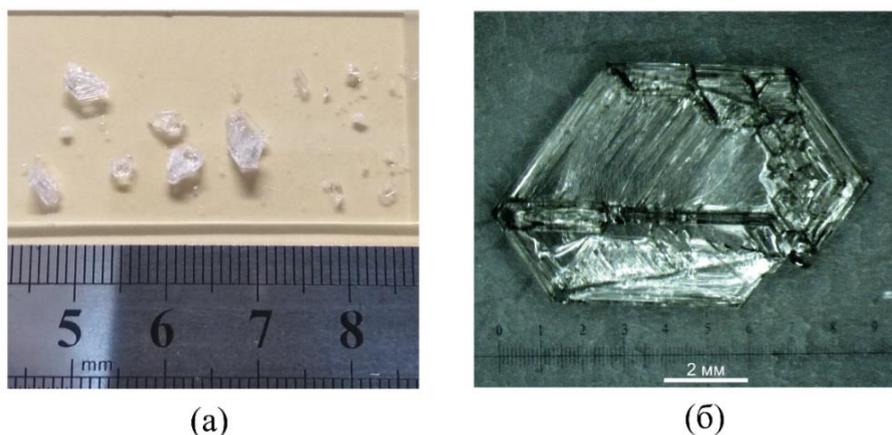


Рисунок 3.10 - Кристаллы нафталина, выращенные из паровой фазы при 0 °С (а) и при 45 °С (б)

Рост кристаллов антрацена. На первом этапе исследования процессов роста кристаллов антрацена методом ПФТ был проведен ряд экспериментов в установке с градиентным температурным полем. В ходе опытов рост осуществлялся из закрытого источника с массой навески ~ 100 мг. В качестве ростовой подложки использовалась фольга. Расход газа носителя (азот) составляла 0.2 л/ч, период роста во всех экспериментах был одинаковым и составлял 5 часов. Был проведен ряд опытов при разных температурах источника в интервале 403 – 443 К с шагом в 5 К. При каждой температуре проводили по три эксперимента. После завершения каждого ростового эксперимента источник взвешивали на аналитических весах и проводили анализ распределения кристаллов на ростовой подложке.

Исследовано температурное поле внутри ростовой трубы для используемого диапазона температур источника T_S . На рисунке 3.11 представлены профили температуры внутри ростовой трубы при различных температурах T_S (начало координат соответствует положению источника вещества). Пунктиром обозначена граница зоны осаждения кристаллов антрацена на подложку в зависимости от температуры источника. При минимальном значении $T_S = 403$ К граница начала осаждения кристаллов находилась на расстоянии 10 см от источника, а при повышении T_S , как видно из рисунка, граница зоны осаждения отодвигается от источника.

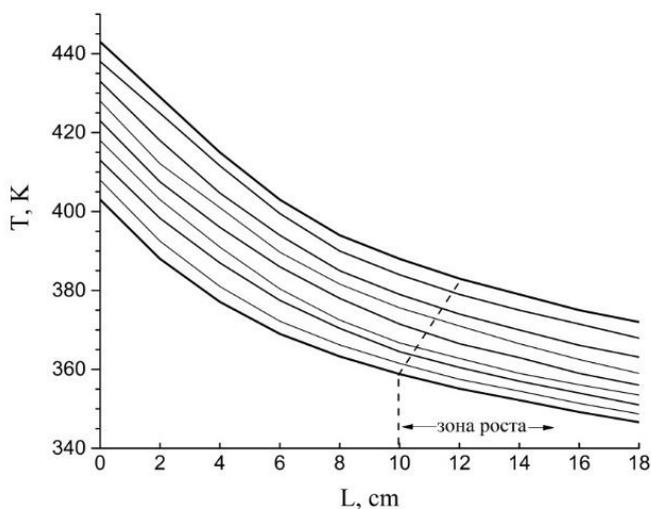


Рисунок 3.11 - Профили температурного поля внутри кварцевой ростовой трубы при различных температурах в точке источника

На рисунке 3.12 приведены фотографии кристаллов, сформировавшихся на подложке при температурах источника T_s от 403 до 443 К. Как видно, с ростом T_s увеличиваются средние линейные размеры кристаллов и, в то же время, снижается их плотность в зоне роста. На рисунке 3.12, г показаны наиболее крупные кристаллы, выращенные при температуре источника 443 К.

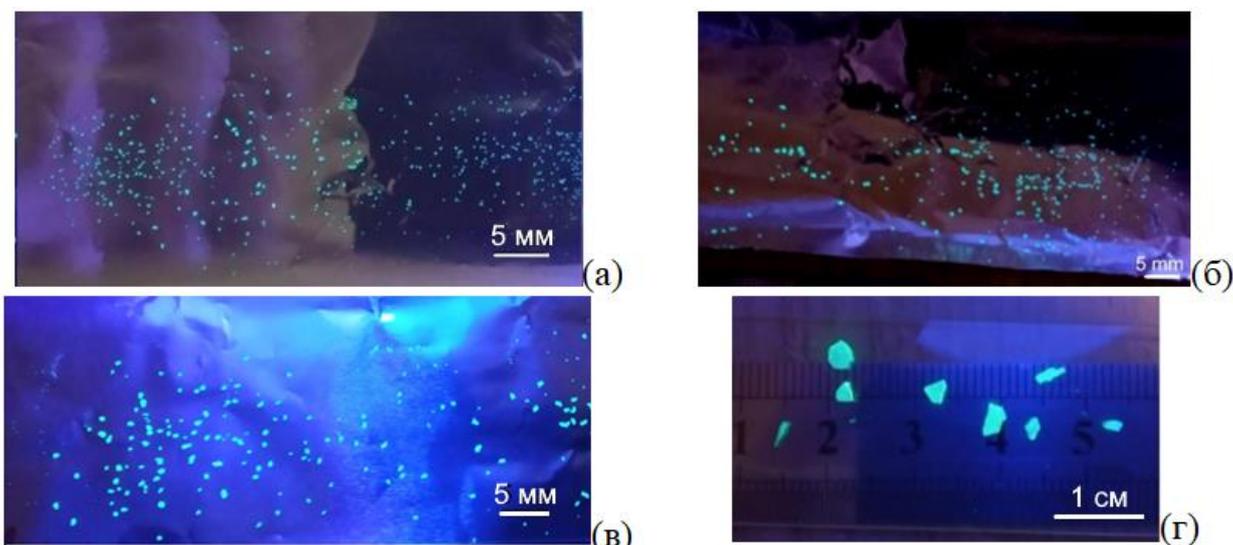


Рисунок 3.12 - Кристаллы антрацена на подложках, осажденные при разных температурах источника (съемка при УФ освещении): 403 К (а), 413 К (б), 433 К (в) и 443 К (г)

В зависимости от температуры источника изменяется характер осаждения кристаллов антрацена на подложку. На рисунке 3.13, а приведены графики распределения средней плотности $\langle n_s \rangle$ осажденных на подложку кристаллов по температуре в зоне осаждения при разных значениях T_s . Величина $\langle n_s \rangle$ в каждом опыте оценивалась путем подсчета кристаллов на участке, соответствующем определенному температурному сектору, а затем полученные значения для каждой температуры усреднялись по результатам 3-х опытов. Как видно, в зоне роста для величины $\langle n_s \rangle$ определяются два выраженных максимума, которые слегка смещаются в сторону более высокой температуры по мере увеличения T_s . При температуре источника 443 К плотность кристаллов в зоне роста была наименьшей.

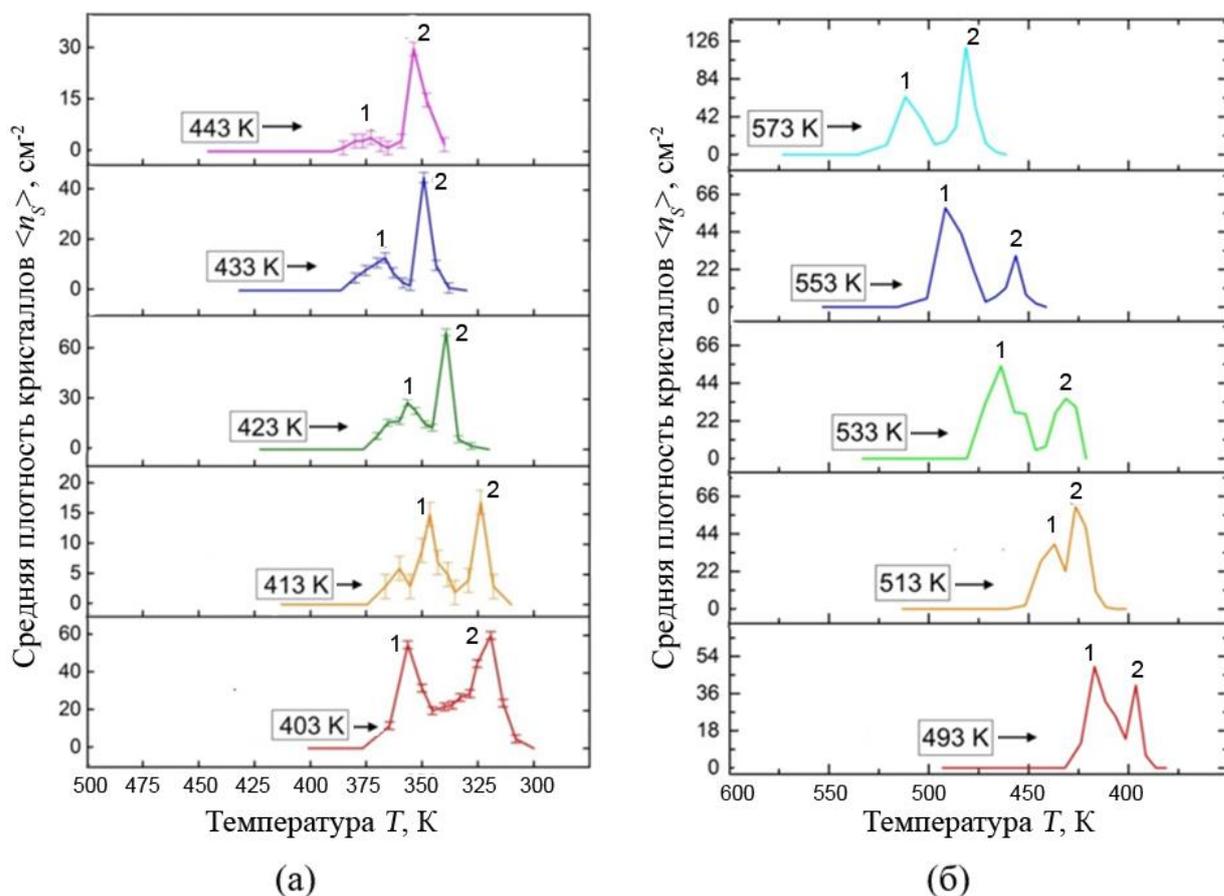


Рисунок 3.13 - Распределение средней плотности кристаллов антрацена (а) и тетрацена (б) в тепловом поле при различных температурах источника (значения T_s в прямоугольных рамках). 1 – максимум плотности крупных кристаллов, 2 – максимум плотности мелких кристаллов. Стрелками указано направление потока вещества

Поскольку, в процессе роста наблюдался значительный разброс кристаллов по линейным размерам, то для статистических оценок в каждом опыте выбирали пять наиболее крупных кристаллов и по ним проводили усреднение длины L и толщины h . На рисунке 3.14 представлен график зависимости величины средней длины $\langle L \rangle$ кристаллических образцов антрацена от температуры источника. Как видно, на экспериментальной зависимости наблюдается максимум для $T_s \approx 449$ К. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются функцией Гаусса:

$$\langle L \rangle = 2.26 \cdot \exp\{-0.5((T_s - 449)/28.8)^2\} \text{ мм} (R^2 = 0,96039).$$

Поскольку средний размер кристалла линейно связан со средней скоростью его роста $\langle V \rangle$ ($\langle V \rangle = \langle L \rangle / \tau$, $\tau = 5$ ч – период роста), на рисунке 3.14 приведена правая ось ординат, соответствующая зависимости $\langle V \rangle(T_s)$.

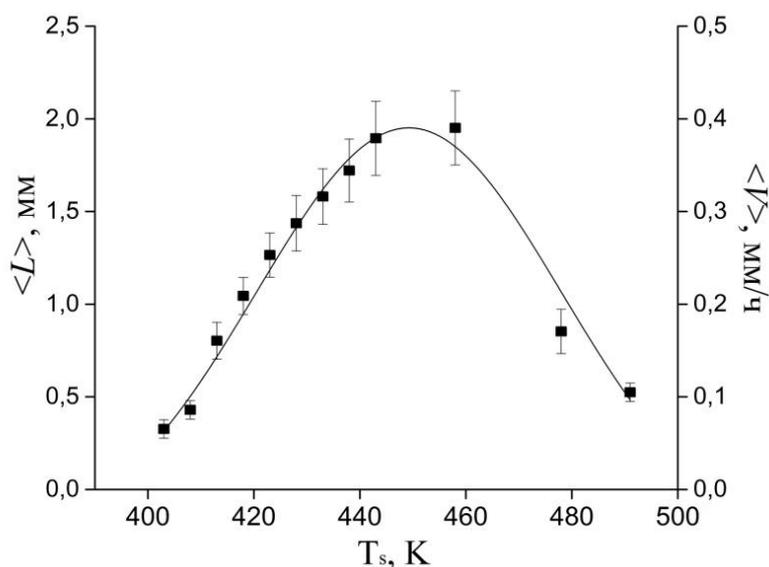


Рисунок 3.14 - Зависимость средней длины $\langle L \rangle$ и линейной скорости роста $\langle V \rangle$ крупных кристаллов антрацена от температуры источника

Для получения более наглядной картины осаждения из пара были проведены опыты по выращиванию кристаллов непосредственно на поверхности ростовой кварцевой трубы. В данных опытах был использован открытый источник вещества. Температура источника составляла 433 К, что несколько ниже температуры, при которой наблюдался рост наиболее крупных кристаллов с минимальной их плотностью в зоне роста. Расход газа носителя составлял 0.5 л/ч, а период роста - 15 часов. Рядом с источником вещества в интервале 4-5 см наблюдается рост наиболее крупных кристаллов с наименьшей плотностью осаждения (рисунок 3.15, а). В данной ростовой области формируются ограненные кристаллы длиной до 5 мм (рисунок 3.15, б). Еще правее, в области более низкой температуры, плотность осажденных кристаллов значительно увеличивается, а линейные размеры уменьшаются. Наблюдаемая картина существенно отличается от картины осаждения кристаллов на подложку из алюминиевой фольги, что, скорее всего, объясняется более высокой энергией адгезии кварцевой трубы с кристаллами антрацена.

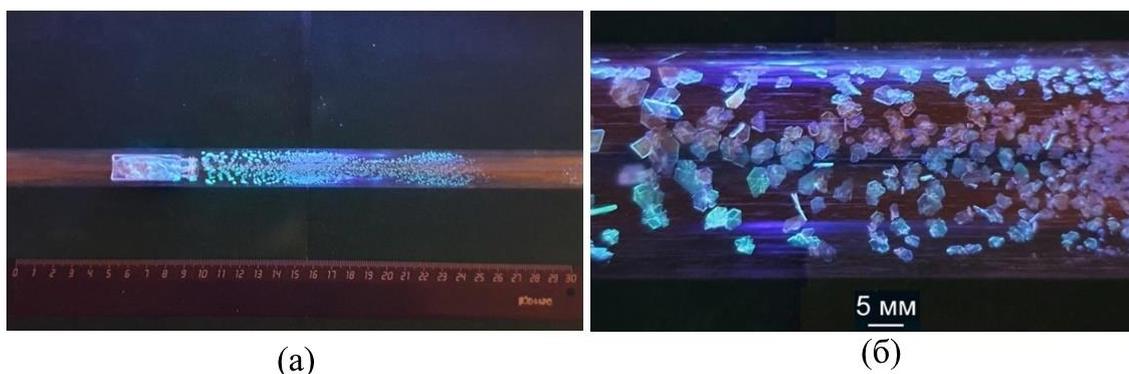


Рисунок 3.15 - (а) – Распределение осажденных кристаллов антрацена в ростовой трубе после ростового цикла; (б) – увеличенное изображение участка ростовой трубы вблизи источника вещества. Фотографии сделаны при УФ подсветке

На следующем этапе была проведена серия экспериментов по выращиванию кристаллов антрацена в установке с двумя температурными зонами (рисунок 2.2). В ходе опытов температура зоны 1 (T_1) была неизменна и составляла 433 К, а температура зоны 2 (T_2) изменялась в интервале от 373 до 403 К с шагом в 10 К. Период роста кристаллов во всех опытах – 15 ч. Расход газа носителя во всех опытах был 0.5 л/ч. В данных условиях характер кристаллизации существенно отличается: интенсивный рост кристаллов наблюдается на участках переменного теплового режима: между зонами 1 и 2 и за их внешними пределами (рисунок 3.16).

Крупные кристаллические образцы формируются на участке между зонами 1 и 2 (промежуточная область). С изменением температуры холодной зоны изменяются средние размеры кристаллов (определенные по пяти наиболее крупным образцам), осажденных в промежуточной области за равные периоды роста.

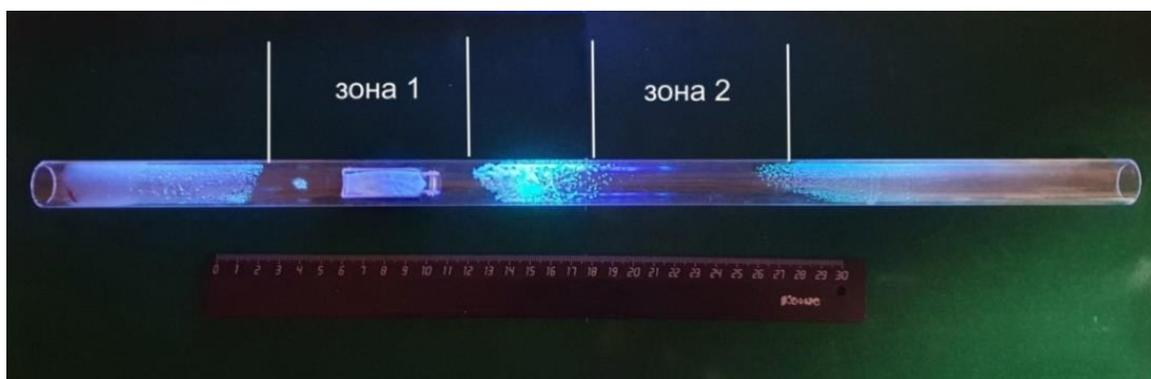


Рисунок 3.16 - Распределение кристаллов в ростовой кварцевой трубе после эксперимента в двухзонной установке ($T_2 = 373$ К). Фотография сделана при УФ подсветке

На рисунке 3.17 представлена зависимость средней толщины $\langle h \rangle$ и длины $\langle L \rangle$ наиболее крупных образцов от разницы температур $\Delta T_{1,2}$. В исследуемом диапазоне температур величина $\langle h \rangle$ убывает линейно с ростом $\Delta T_{1,2}$, а для величины $\langle L \rangle$ наблюдается максимум при $\Delta T_{1,2} = 50$ К.

При низкой температуре холодной зоны ($T_2 = 373$ К) в промежуточной области, в основном, образуются вытянутые кристаллы прямоугольной формы (рисунок 3.18, а). С ростом температуры T_2 у кристаллов более четко проявляется огранка боковых сторон (рисунок 3.18, б). Рост наиболее крупных кристаллов, размер которых в длину превышал 20 мм, наблюдался при $T_2 = 383$ К (рисунок 3.18, б). При температуре холодной зоны $T_2 = 393$ К наблюдается тенденция к формированию кристаллов более правильной формы при толщине до 100 мкм (рисунок 3.18, в). При температуре $T_2 = 403$ К ($\Delta T_{1,2} = 30$ К) кристаллы антрацена образуются непосредственно за источником вещества с наиболее высокой плотностью осаждения и с меньшими линейными размерами (рисунок 3.18, г). Внутренние углы между боковыми гранями кристаллов в основном имеют значения $\sim 110^\circ$ и $\sim 126^\circ$, что соответствует кристаллографической ориентации боковых граней с индексами (100), (110), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}\bar{1}0$) и ($1\bar{1}0$) [A8].

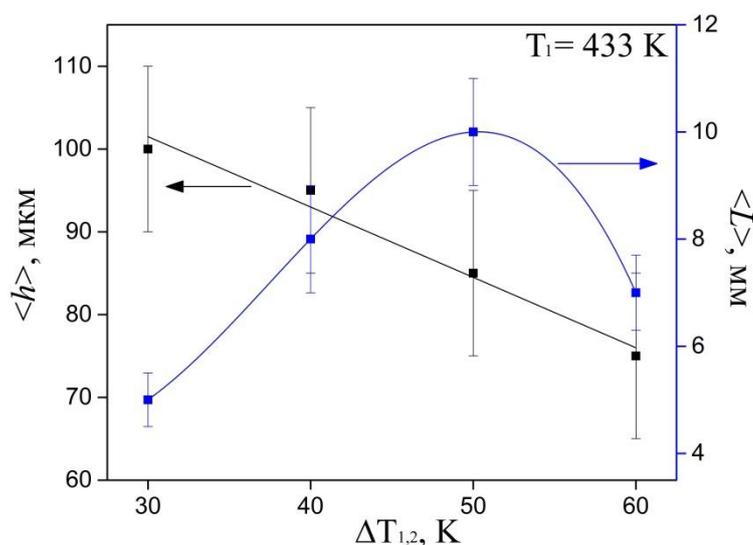


Рисунок 3.17 - Зависимость средней толщины $\langle h \rangle$ и средней длины $\langle L \rangle$ кристаллов антрацена от перепада температур $\Delta T_{1,2}$ между зонами

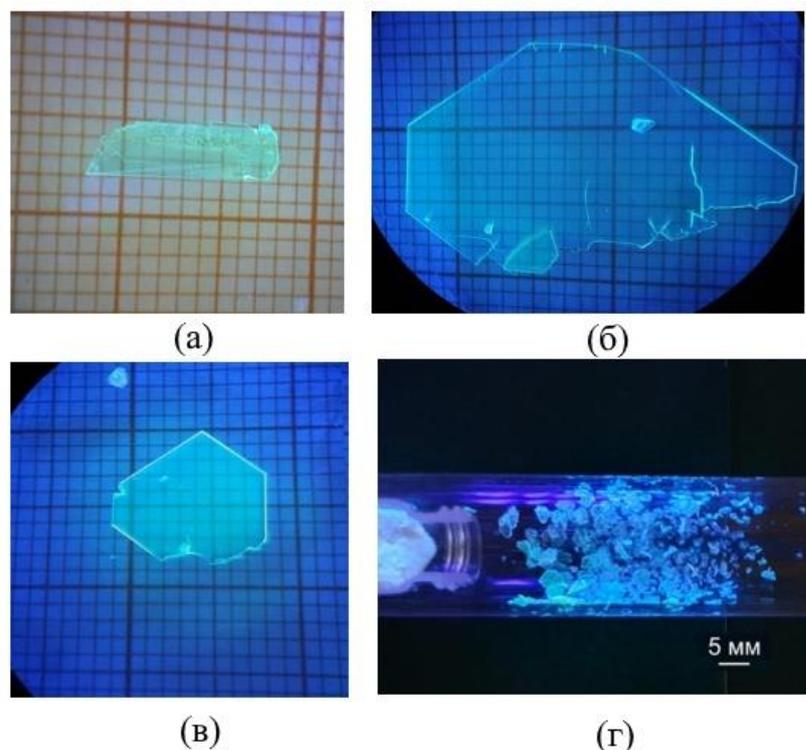


Рисунок 3.18 - Кристаллы, выращенные при разных температурах холодной зоны: 373 К (а), 383 К (б), 393 К (в), 403 К (г). Кристаллы расположены на миллиметровой бумаге

Рост кристаллов тетрацена. На первом этапе был проведен ряд экспериментов по выращиванию кристаллов тетрацена в установке с градиентным температурным полем. Исходное вещество находилось в закрытом источнике (масса навески ~ 100 мг). В качестве ростовой подложки в основном использовалась алюминиевая фольга. Расход газа носителя (азот), продуваемого через ростовую трубу, составляла 0.2 л/ч, период роста во всех экспериментах был одинаковым и составлял 5 часов. Проведен ряд опытов при разных температурах источника в интервале 493 – 573 К с шагом в 20 К. При каждой температуре T_s проводили по три эксперимента. После завершения каждого ростового эксперимента взвешивали источник на аналитических весах и проводили анализ распределения кристаллов на ростовой подложке.

При изменении температуры источника картина осаждения на подложку кристаллов также изменялась. Графики распределения средней плотности кристаллов $\langle n_s \rangle$ по температуре в ростовой зоне при разных температурах источника T_s представлены на рисунке 3.13, б. Как видно, в распределении средней плотности кристаллов также наблюдаются два максимума по

температуре. Разница температур между максимумами от 10 до 35 К. В районе первого (горячего) максимума плотность центров роста составила $40 \div 60 \text{ см}^{-2}$ для всех рассматриваемых температур источника. Изменение величины $\langle n_s \rangle$ во втором максимуме в зависимости от T_s более значительно ($30 \div 120 \text{ см}^{-2}$), но не регулярно. В районе первого максимума кристаллы были значительно крупнее.

На рисунке 3.19 представлена зависимость средней длины $\langle L \rangle$ наиболее крупных кристаллов, полученных в первом (красные точки) и во втором (синие точки) максимумах от температуры T_s источника. В данном случае усреднение проведено по пяти наиболее крупным образцам кристаллов. Как видно, с ростом T_s происходит монотонное увеличение $\langle L \rangle$, причем средние размеры кристаллов в «горячем» максимуме практически на порядок превосходят размеры кристаллов в «холодном». В полулогарифмических координатах зависимость $\langle L \rangle = f(T_s)$ для двух серий точек близка к линейной.

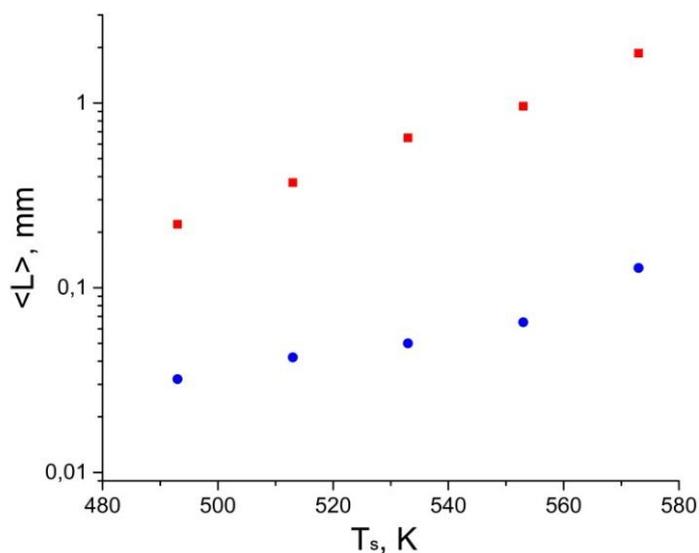


Рисунок 3.19 - Зависимость средней длины $\langle L \rangle$ наиболее крупных кристаллов тетрацена в областях двух максимумов плотности центров роста от температуры источника: ● – в первом («горячем»), ● – во втором («холодном»)

В качестве примера на рисунке 3.20 приведены изображения кристаллов тетрацена в горячем («-1») и холодном («-2») максимумах при разных температурах источника. Как видно, центры роста, как правило, представляют собой выпуклые агрегаты, из которых вырастают несколько крупных монокристаллических пленок. Стоит отметить, что при наиболее высокой

температуре источника помимо плоских кристаллов также наблюдался рост игольчатых кристаллов, длиной до 1 мм (рисунок 3.20, в-2).

Проведены опыты по выращиванию кристаллов на открытой поверхности кварцевой ростовой трубки (рисунок 3.21, а). В данном случае использовался открытый источник, находящийся при фиксированной температуре – 533 К. Период роста составлял 15 часов. Как видно, картина распределения кристаллов тетрацена, как и для ранее описанных опытов для антрацена, отличается от картины распределения осажденных кристаллов на фольге. Наиболее интенсивное осаждение и рост кристаллов отмечается в непосредственной близости к источнику (рисунок 3.21, б), что, видимо, указывает на более сильное взаимодействие органических молекул с кварцевой поверхностью.

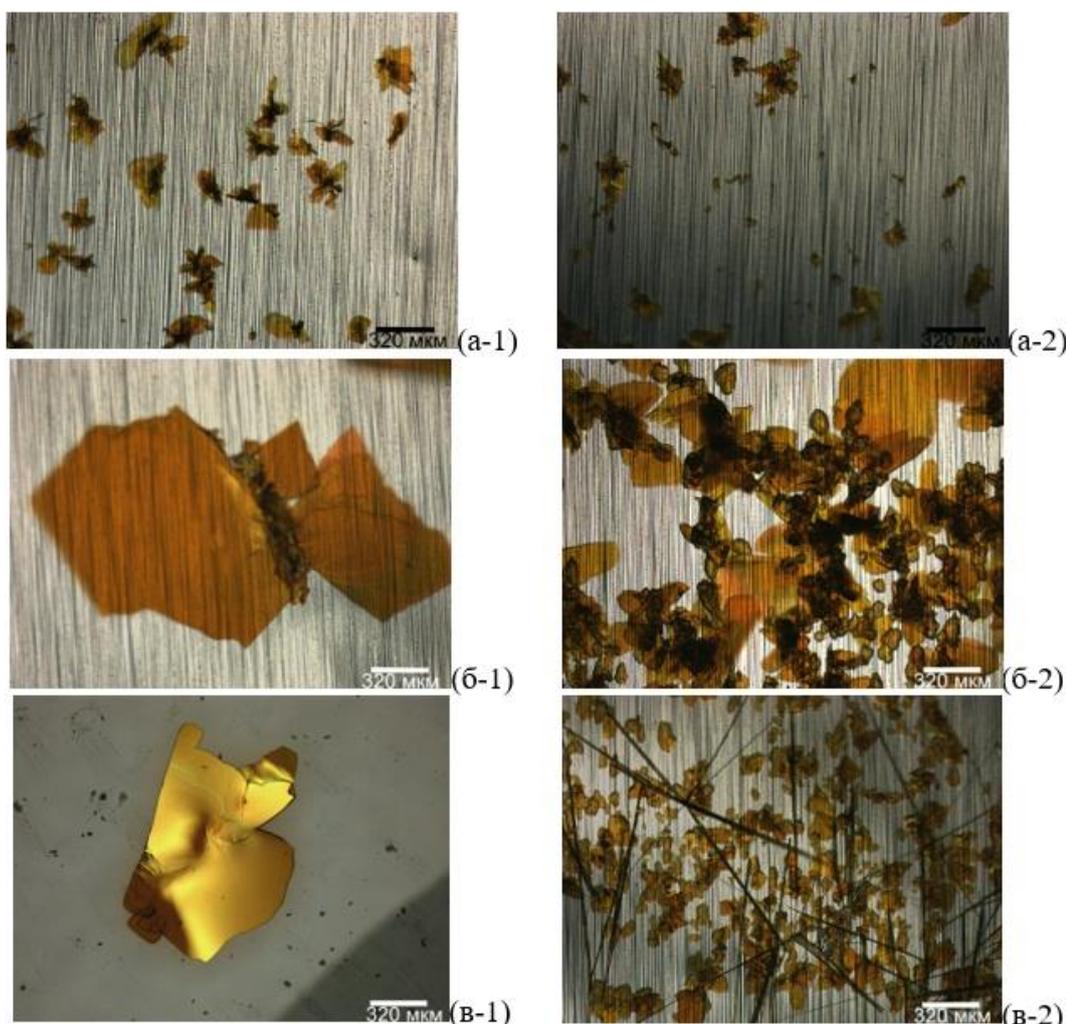


Рисунок 3.20 - Изображения кристаллов тетрацена, сформированных в «горячем» (-1) и «холодном» (-2) максимумах при различных температурах источника: (а) – 513 К; (б) – 553 К; (в) – 573 К

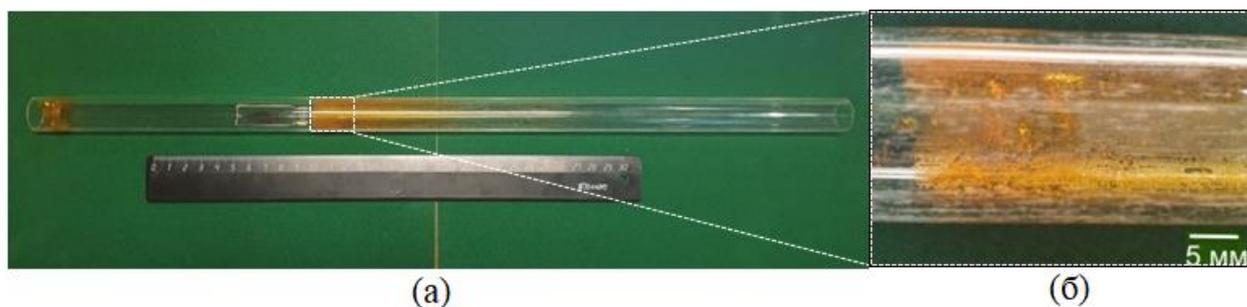


Рисунок 3.21 - Кристаллы тетрацена, выращенные в градиентном тепловом поле: (а) – общий вид ростовой трубки; (б) - увеличенное изображение участка ростовой области вблизи источника с веществом

Наличие нескольких максимумов плотности осажденных кристаллов, как антрацена, так и тетрацена в градиентном поле температуры (рисунок 3.13) можно объяснить следующим образом. Рассмотрим путь кристаллизации вещества из паровой фазы на схематической РТ-диаграмме с линией фазового равновесия кристалл – пар (рисунок 3.22, а). Источник с веществом находится в точке 1 на линии фазового равновесия. Смещение насыщенного пара от источника вниз по температуре происходит изобарно, при этом паровая фаза постепенно пересыщается. Переохлаждаясь до некоторой температуры $T_{m,1}$ (точка 2 на диаграмме) пересыщение пара достигает некоторого граничного значения, при котором происходит массовое образование центров кристаллизации, а давление паров приближается к равновесному для данной температуры значению (точка 3 на диаграмме). При этой температуре в области осаждения наблюдается первый максимум плотности n_s кристаллов (синяя кривая на рисунке 3.22, а). Далее ситуация повторяется: при переходе от точки 3 к точке 4 по изобаре пар, пересыщаясь, вновь достигает границы метастабильности относительно равновесного состояния при температуре $T_{m,2}$, при которой наблюдается второй максимум плотности осажденных кристаллов, а давление снижается до очередного равновесного значения (точка 5).

Таким образом, определяя температуру, соответствующую первому максимуму плотности осажденных на подложку кристаллов можно установить границы метастабильности пересыщенного пара, переохлажденного относительно соответствующей равновесной температуры в районе источника с веществом, а также определить благоприятные условия для выращивания

наиболее крупных кристаллов. На рисунке 3.22, б, в приведены граничные переохлаждения пересыщенного пара антрацена (б) и тетрацена (в), установленные по данным, полученным при выращивании кристаллов методом ПФТ в градиентном тепловом поле (рисунок 3.13). В представленных температурных диапазонах для антрацена имеет место возрастание, а для тетрацена снижение граничных переохлаждений при увеличении температуры источника T_s .

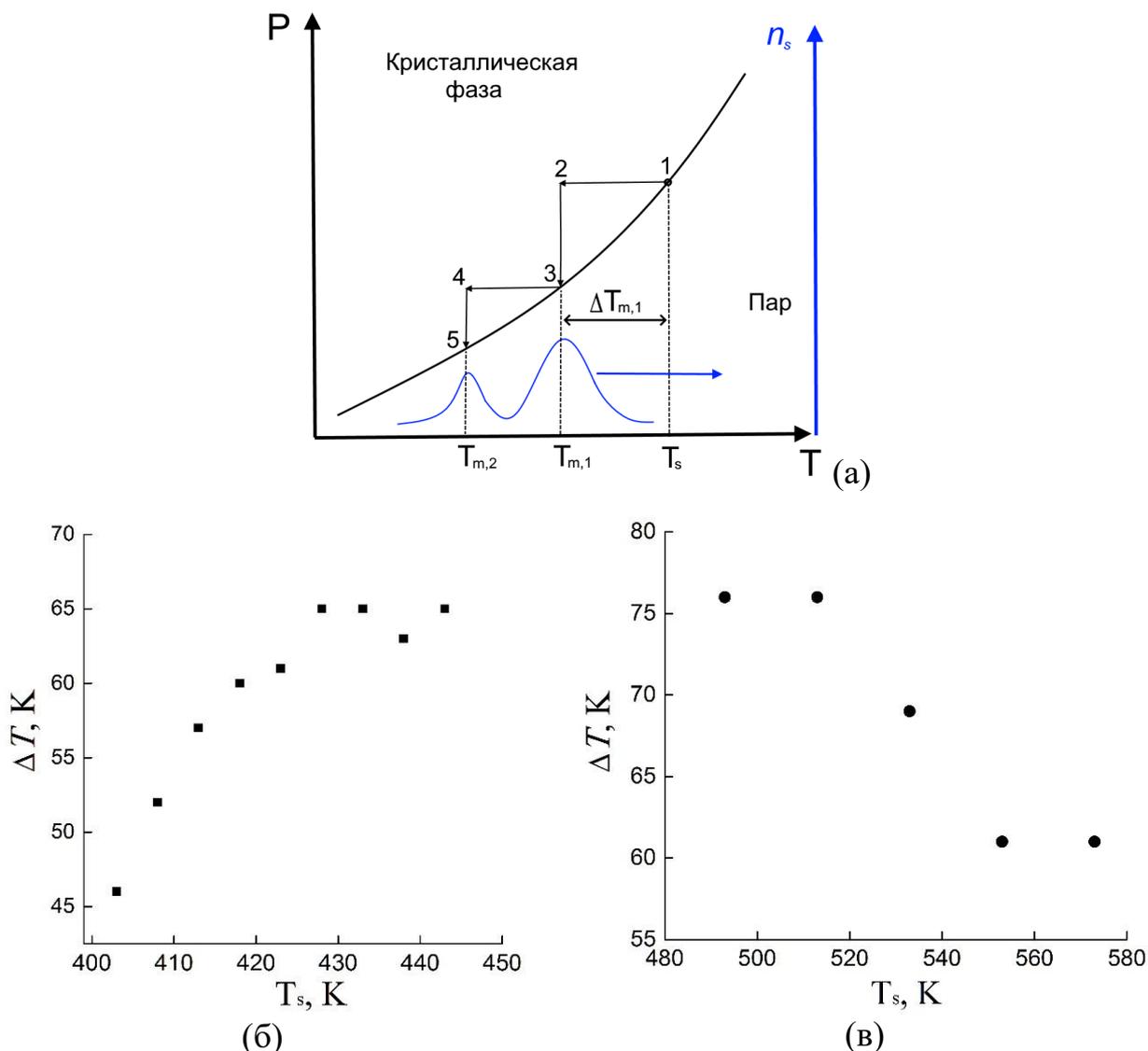


Рисунок 3.22 - а – Схематическая РТ-диаграмма с линией равновесия кристалл – пар и указанием пути кристаллизации; граничные переохлаждения пересыщенного пара, относительно равновесной температуры T_s для антрацена (б) и тетрацена (в)

На следующем этапе выполнена серия экспериментов по выращиванию кристаллов тетрацена в двузонном тепловом поле. В данном случае был использован открытый источник, находящийся при фиксированной

температуре – 533 К. Интенсивность потока инертного газа составляла 0.2 л/ч. Период роста кристаллов - 15 ч. Температуру холодной зоны изменяли от 453 до 473 К с шагом 10 К. На рисунке 3.23, а представлены результаты эксперимента при $T_2 = 463$ К.

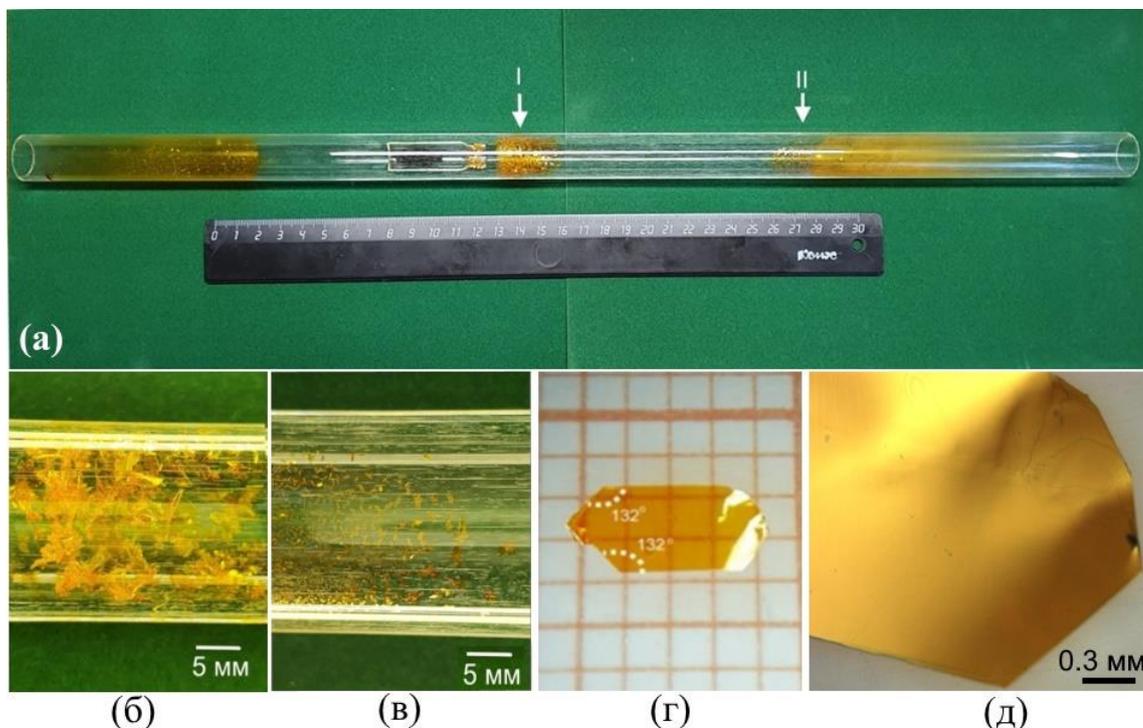


Рисунок 3.23. (а) - Распределение кристаллов тетрацена в ростовой трубе после эксперимента в двухзонном тепловом поле ($T_2=463$ К); (б), (в) - увеличенные изображения участков ростовой трубы в окрестностях, отмеченных стрелками I и II соответственно на верхней фотографии; (г) – наиболее крупный из полученных кристаллов тетрацена; (д) – увеличенное изображение участка края кристалла, представленного на рисунке (г)

Картина осаждения кристаллов тетрацена такая же, как и в опытах с антраценом. Крупные кристаллические образцы формируются в промежуточной области между зонами, в месте резкого перепада температуры. Т. е. в промежутке между двумя зонами пересыщенный пар, по-видимому, достигает границы метастабильности. За внешними границами двух тепловых зон формируются более мелкие кристаллы с высокой плотностью осаждения (рисунок 3.23, в). Наиболее крупный кристаллический образец с огранкой боковых сторон длиной 4,5 мм и толщиной ~ 70 мкм был получен при температуре $T_2 = 463$ К (рисунок 3.23, г). Особых изменений при выращивании кристаллов в интервале температур холодной зоны 453÷473 К не наблюдалось.

Рост кристаллов пентацена. Выращивание кристаллов пентацена методом ПФТ производили в условиях градиентного и двухзонного температурных

полей. Проведен ряд ростовых экспериментов при разных температурных условиях, с разными инертными газами-носителями и подложками. Параметры экспериментов по выращиванию кристаллов и полученные результаты приведены в таблице 3.5.

На первом этапе исследований в качестве инертного газа-носителя для переноса вещества в процессе роста кристаллов был использован азот. Однако по окончании эксперимента было обнаружено изменение цвета исходного порошкового материала в источнике с темно фиолетового до серо-бурого, что, может быть связано с деградацией вещества в процессе выдержки при высокой температуре. Поэтому в дальнейшем в качестве инертного газа-носителя использовалась регенерационная смесь аргона с 5% водорода. По мнению авторов работы [36], наличие водорода в составе смеси является благоприятным фактором для роста чистых кристаллов пентацена, поскольку способствуют лучшему разделению молекул пентацена и примесей в паровом транспорте в зоне кристаллизации.

Таблица 3.5 - Условия экспериментов и параметры роста кристаллов пентацена методом ПФТ

№	Z	газ	V_G , л/ч	T , °C	Sub	τ , ч	S	L, мм	$\langle n_s \rangle$, мм ⁻²
1	1	N ₂	0.1	240	ф	48	-	-	-
2	1	N ₂	0.1	250	ф	48	-	-	-
3	1	N ₂	0.1	260	ф	48	+	1	3
4	1	N ₂	0.1	290	ф	48	+	1	5
5	1	N ₂	0.2	290	ф	48	+	1	5
6	1	Ar/H ₂	0.2	290	ф	48	+	1	5
7	1	Ar/H ₂	0.2	250	ф	48	+	1	7
8	1	Ar/H ₂	0.25	250	ф	48	+	1	7
9	1	Ar/H ₂	0.5	290	к	72	+	3	3
10	1	Ar/H ₂	0.5	300	к	72	+	3	3
11	2	Ar/H ₂	0.5	290/250	к	72	+	5	18/2
12	2	Ar/H ₂	0.5	290/240	к	72	+	5	15/5
13	2	Ar/H ₂	0.5	290/240	к	72	+	5	14/6
14	2	Ar/H ₂	0.5	290/230	к	72	+	7	10/18
15	2	Ar/H ₂	0.5	290/220	к	72	+	12	8/20

Примечания. Z - количество зон; V_G - расход газа; T - температура горячей/холодной зон; Sub - материал поверхности (ф – фольга, к – кварцевая трубы); τ - период роста; S - тип источника ("+" - открытый, "-" - закрытый); L - средняя длина наиболее крупных кристаллов; $\langle n_s \rangle$ - средняя плотность кристаллов пентацена в зоне роста.

При использовании закрытого источника интенсивность возгонки вещества была крайне низкой и рост кристаллов не наблюдался. В связи с этим для увеличения степени взаимодействия потока инертного газа с поверхностью порошкообразного материала далее использовали только открытый источник (рисунок 3.24, а). В данном случае интенсивность испарения вещества в источнике значительно возросла, что привело к росту темно-синих кристаллов пентацена в зоне осаждения вещества (рисунок 3.24, б).

Повышение температуры источника с 260 до 290 °С привело к увеличению средней плотности $\langle n_s \rangle$ кристаллов пентацена в зоне роста почти в два раза за счет интенсификации процесса испарения вещества в источнике (таблице 3.5).

Смена газа с азота на регенерационную смесь видимым образом не внесло изменений в картину осаждения и роста кристаллов. Как в первом, так и во втором случаях образовывались тонкие плоские кристаллы длиной до одного миллиметра и толщиной до 10 мкм, однако источник вещества перестал менять окраску в ходе ростовых экспериментов.

Увеличение расхода инертного газа с 0.10 до 0.25 л/ч не повлияло заметным образом на характер роста кристаллов на подложке в зоне осаждения. На рисунке 3.24, в представлен наиболее крупный из полученных в данных условиях образец кристалла пентацена, выращенный на фольге при продувке регенерационной газовой смесью. Как видно, плоский кристалл темно синего цвета имеет боковую огранку. Углы между боковыми гранями кристаллов, как правило, имеют значения около 102, 125 и 130 градусов (рисунок 3.24, д). Поверхность верхней грани кристалла гладкая (рисунок 3.24, е).

Также были проведены опыты по росту кристаллов непосредственно на поверхности кварцевой ростовой трубы при температуре источника 290°С. Результаты экспериментов в подобных условиях, за исключением использования более высокого расхода аргона (3 л/ч), представлены Ю и соавторами в работе [164]. На ранней стадии роста и в дальнейшем авторы наблюдали рост игольчатых кристаллов золотистого цвета, из которых в процессе роста, по их мнению, в дальнейшем формировались пластинчатые кристаллы пентацена

темно-синего цвета до 2 мм в течение 116 часов. Полученные нами результаты отличаются от представленных в данной работе: рост плоских кристаллов не наблюдался, при этом в течение 72 часов формировались кристаллы игольчатой формы светло-коричневого цвета длиной до 0.5 мм в области II с более низкой температурой (рисунок 3.24, а, г).

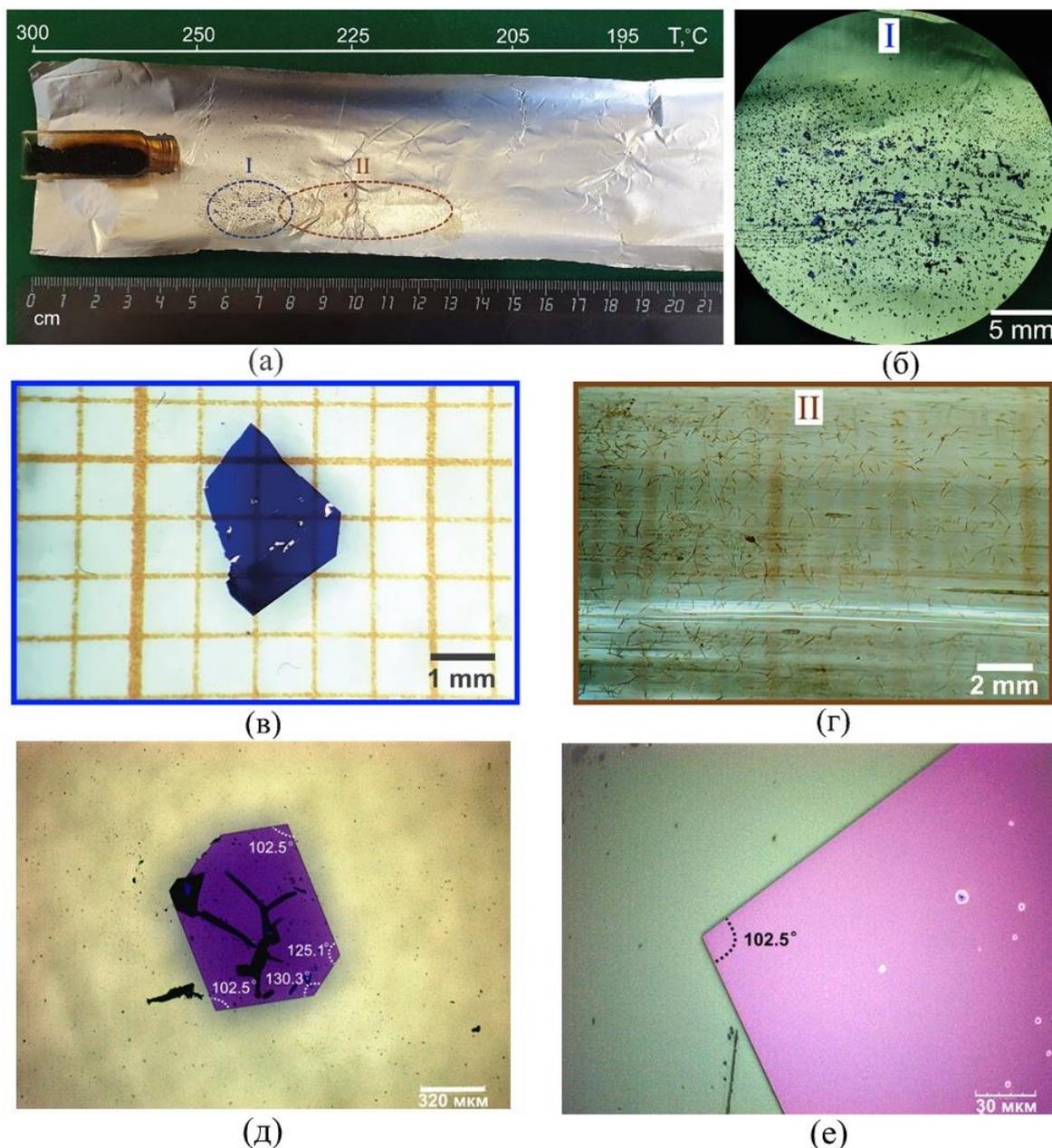
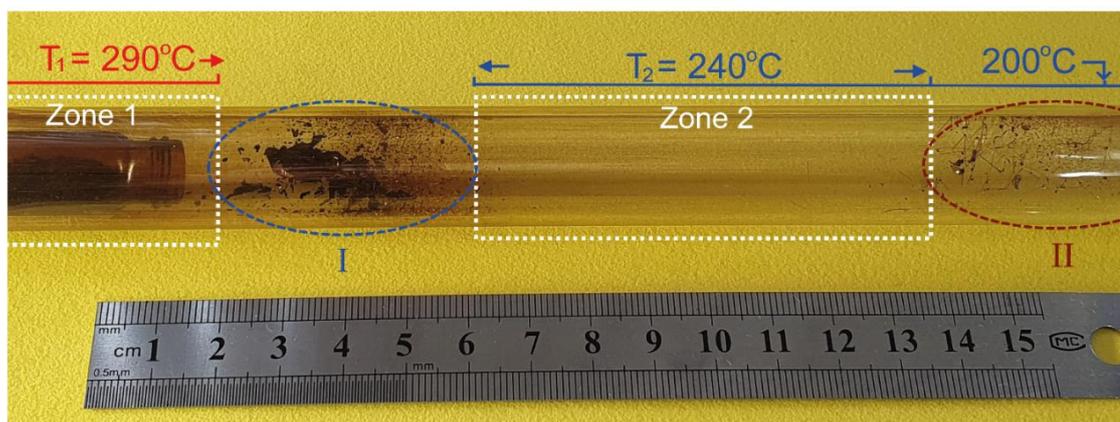
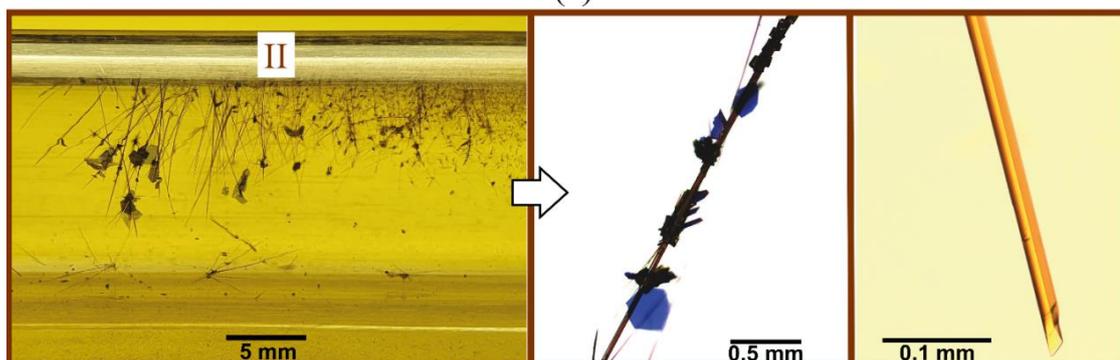


Рисунок 3.24 - Кристаллы пентацена, выращенные в градиентном температурном поле: а - положение источника вещества и областей преимущественного осаждения темно-синих пластинчатых (I) и игольчатых светло-коричневых (II) кристаллов с указанием градиента температур в ростовом эксперименте; б - область I; в - крупный кристалл пентацена из области I; г - область II; д - оптическое изображение (в отраженных лучах) кристалла пентацена и увеличенное изображение края кристалла (е)

На следующем этапе была проведена серия экспериментов по выращиванию кристаллов пентацена в установке с двумя температурными зонами. В ходе опытов температура горячей зоны была постоянна – 290 °С, а температуру холодной зоны изменяли в интервале от 220÷250 °С с шагом в 10 градусов (рисунок 3.25, а). Расход газа-носителя был 0.5 л/ч во всех экспериментах.



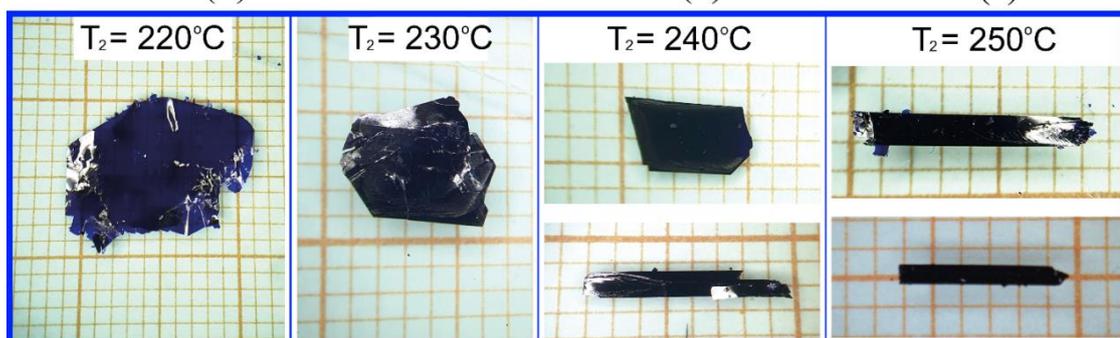
(а)



(б)

(в)

(г)



(д)

Рисунок 3.25 - Кристаллы пентацена, выращенные в двузонном температурном поле: а - расположение источника вещества и областей преимущественного осаждения темно-синих пластинчатых (I) и игольчатых светло-коричневых (II) кристаллов; б - увеличенное изображение области II; в – светло-коричневый игольчатый кристалл с наростами темно-синих пластинчатых кристаллов; г - увеличенное изображение игольчатого кристалла; д - монокристаллы пентацена, выращенные при различных температурах второй зоны (на миллиметровой бумаге)

В данных условиях наблюдалось кардинальное изменение ростовой картины. Так же, как для антрацена и тетрацена, отмечался интенсивный рост кристаллов на границах смены теплового режима, в особенности на участке перехода между зонами (рисунок 3.25, а). В области I формировались наиболее крупные плоские кристаллы темно-синего цвета.

Отметим, что рост кристаллов в холодной зоне практически не наблюдался. Справа от холодной зоны (область II) образовалась колония крупных игольчатых кристаллов светло-коричневого оттенка (рисунок 3.25, а, б). Длина наиболее крупных образцов превышала 10 мм (рисунок 3.25, б). На игольчатых кристаллах нередко наблюдались приросшие пластинчатые кристаллы темно-синего цвета (рисунок 3.25, в). Игольчатые кристаллы имеют огранку (рисунок 3.25, г). Их поверхность выступает в качестве гетерогенной основы для образования и роста пластинчатых темно-синих кристаллов. Стоит отметить существенную разницу между внешним видом наблюдаемых пластинчатых и игольчатых кристаллов, а также различие в окраске, что может указывать либо на разные полиморфные модификации соединения, либо разный химический состав кристаллов.

С изменением температуры холодной зоны при одинаковом времени роста τ наблюдалось изменение формы и толщины h кристаллов. На рисунке 3.26 представлена зависимость средней толщины h (определена по пяти наиболее крупным образцам) от температуры холодной зоны. Зависимость $h = f(T)$ интерполируется линейной функцией: $h \sim (3.8 \pm 0.3) \cdot T$ (мкм), $R^2 = 0.9928$.

Как видно из таблицы 3.5, с ростом температуры холодной зоны происходит снижение средней длины $\langle L \rangle$ наиболее крупных кристаллов почти в два раза (величина $\langle L \rangle$ определена по пяти самым крупным образцам). При низкой температуре холодной зоны в основном образуются обширные кристаллические пленки неправильной формы (рисунок 3.25, д, $T_2 = 220^\circ\text{C}$). С ростом температуры холодной зоны у боковых сторон кристаллов проявляется огранка (рисунок 3.25, д, $T_2 = 220 \div 240^\circ\text{C}$). При температуре $T_2 = 250^\circ\text{C}$ кристаллы

пентацена удлиняются, при этом их толщина в среднем увеличивается до 250 мкм.

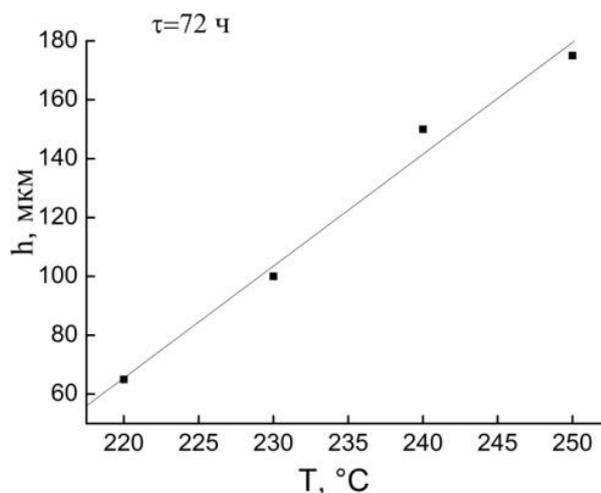


Рисунок 3.27 - Зависимость средней толщины кристаллов пентацена в зоне роста I от температуры холодной зоны

При вращении кристаллов в скрещенных поляризаторах наблюдается погасание с периодом 90° , что свидетельствует о наличии свойственного для низшей категории кристаллической симметрии двулучеприомления (рисунок 3.27).

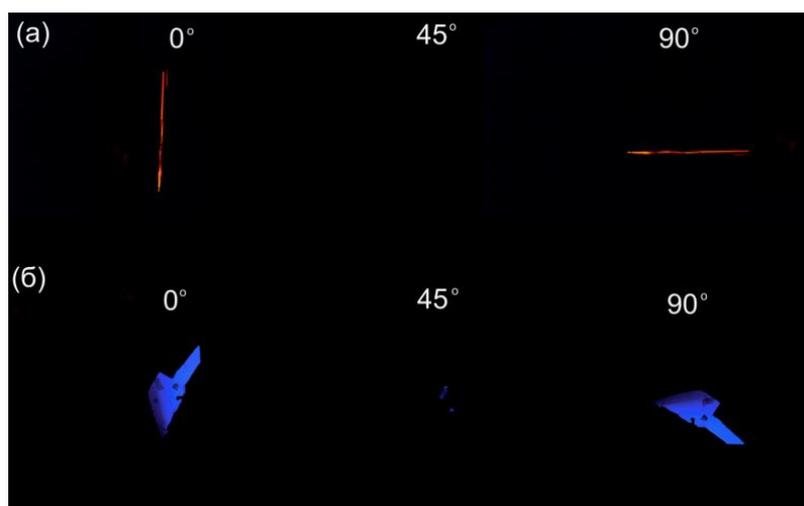


Рисунок 3.27 - Оптические изображения кристаллов пентацена игольчатой (а) и пластинчатой (б) форм при вращении в скрещенных поляризаторах

На рисунке 3.28 представлены АСМ топограммы поверхностей синего пластинчатого кристалла пентацена (а) и светло-коричневого игольчатого (б). На представленных изображениях, судя по всему, наблюдаются элементарные

ступени роста, соответствующие толщине монослоя в ориентации параллельной плоской поверхности кристалла. Так, для темно-синих кристаллов пентацена, высота ступени в пределах области изображения ~ 1.5 нм, что приблизительно соответствует толщине монослоя, ориентированного параллельно плоскости (001) [157,176].

На поверхности гладкой грани светло-коричневого игольчатого кристалла также наблюдается серия элементарных ступеней роста. Игольчатый кристалл ориентирован горизонтально относительно изображения на рисунке 3.28, б. На представленной АСМ топограмме, в нижней части изображения наблюдается параллельный ряд ступеней роста высотой 1.6 нм с приблизительно одинаковой длиной террасы ~ 1 мкм. Как видно, ступени роста в верхней части изображения изламывается под углом 120 – 125 градусов и ширина террасы для них уширяется почти в два раза. В данном случае наблюдается особенность: появляется второй промежуточный ряд ступеней, высота которых в два раза меньше. Как видно, линия фронта условно четных ступеней близка к прямой, а у промежуточных (нечетных) линия фронта округлая. Судя по всему, в данном случае проявляются определённые закономерности послойного роста, определяющие продвижение на фронте кристаллизации либо монослоев, либо бислоев молекул в зависимости от кристаллографической ориентации и условий роста.

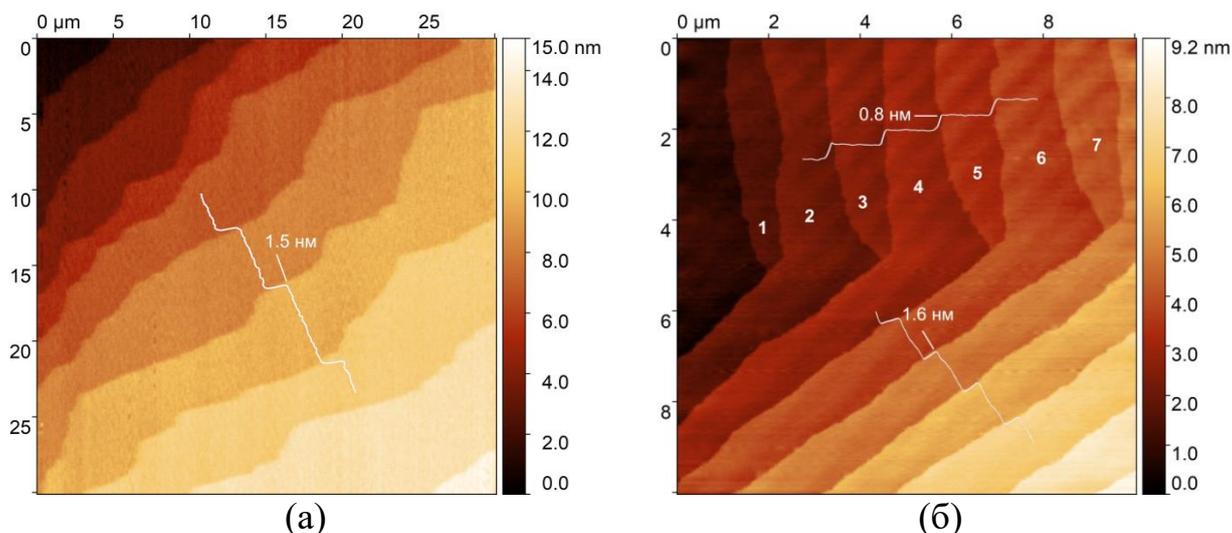


Рисунок 3.28 - Топографические АСМ-изображения участков поверхностей пластинчатого темно-синего кристалла пентацена (а) и светло-коричневого игольчатого кристалла (б)

Для обобщения полученных результатов данные о параметрах роста кристаллов исследуемых линейных аценов из пара в условиях двух температурных зон собраны в таблице 3.6. Приведены условия, при которых были получены наиболее крупные образцы кристаллов исследуемых веществ. Для антрацена и тетрацена значения перепада температур $\Delta T_{1,2}$ между тепловыми зонами достаточно близки, к представленным на рисунке 3.22 граничным переохлаждениям пересыщенного пара.

Таблица 3.6 - Параметры роста кристаллов линейных аценов в условиях ПФТ с двузонным тепловым полем

nA	T_1, K	$\Delta T_{1,2}, K$	$\tau, ч$	$L_m, мм$	$H_m, мкм$	$V_L, мкм/ч$	$\zeta \times 10^4$	α	$\theta_s, град$
3A	433	50	15	23	125	1533	54	27	95.5
4A	533	70	15	4.5	70	300	155	28	93.1
5A	563	70	72	12	65	167	54	32	78.3

Примечание. T_1 – температура горячей зоны, $\Delta T_{1,2}$ – разница температур между горячей и холодной зонами; τ – период роста, L_m и H_m – длина и толщина соответственно наиболее крупного кристалла в опыте, V_L – средняя линейная скорость роста наиболее крупного в опыте кристалла ($V_L = L_m/\tau$), ζ – коэффициент анизотропии роста наиболее крупных кристаллических образцов ($\zeta = H_m/L_m$), α – критерий Джексона; θ_s – краевой угол смачивания поверхности пленки водой при 22°C.

3.1.5. Уточнение структуры кристаллов методом РСА. Анализ кристаллического строения

Рентгеновские дифрактограммы выращенных из паровой фазы плоских монокристаллов нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена (5A), полученные при отражении от развитой грани кристалла, приведены на рисунке 3.29 (высота линий нормирована по первому максимуму) [A10]. Также были получены дифрактограммы монокристаллов антрацена и тетрацена, выращенных из растворов [A8], для которых положение дифракционных максимумов оказалось в целом аналогичным представленным на рисунке 3.29. В таблице 3.7 приведен расчет межплоскостных расстояний h_{001}^i по уравнению Вульфа–Брэгга для первых пяти максимумов при $2\theta_i$.

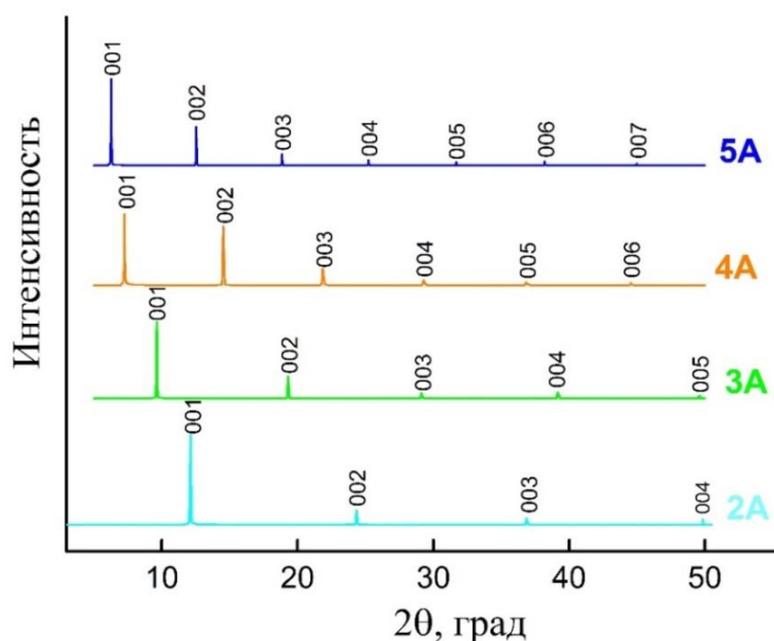


Рисунок 3.29 - Рентгеновские дифрактограммы плоских монокристаллов линейных аценов, выращенных из паровой фазы

Таблица 3.7 - Параметры кристаллической структуры монокристаллов линейных аценов

nA	$2\theta_1$, град	h_{001}^1 , Å	$2\theta_2$, град	h_{002}^2 , Å	$2\theta_3$, град	h_{003}^3 , Å	$2\theta_4$, град	h_{004}^4 , Å	$2\theta_5$, град	h_{005}^5 , Å	l_n , Å	h_{001}^* , Å	D , г/см ³
<i>рост из пара</i>													
2A	12.12	7.3	24.34	7.3	36.86	7.3	49.96	7.3	-	-	6.6	7.3	1.183
3A	9.62	9.2	19.32	9.2	29.12	9.2	39.16	9.2	49.60	9.2	9.0	9.2	1.250
4A	7.26	12.2	14.52	12.2	21.86	12.2	29.28	12.2	36.82	12.2	11.7	12.2	1.305
5A	6.28	14.1	12.54	14.1	18.84	14.1	25.22	14.1	31.68	14.1	13.8	14.1	1.365
<i>рост из растворов</i>													
3A	9.62	9.2	19.30	9.2	29.12	9.2	39.16	9.2	49.52	9.2	9.0	9.2	1.250
4A	7.28	12.1	14.57	12.2	21.94	12.2	29.39	12.2	36.97	12.2	11.7	12.2	1.305

Примечание. $2\theta_i$ – углы, соответствующие положению максимумов в спектре рентгенодифракционных отражений; h_{001}^i – межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (001), определённые по уравнению Вульфа-Брэгга для углов $2\theta_i$; литературные сведения: l_n – длина молекулы по наибольшей оси, h_{001}^* – межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (00i) и D – рентгенографическая плотность кристаллов [12,166,173,175].

Спектр дифракционных рефлексов исследуемых веществ (рисунок 3.29) представляет собой набор узких пиков, положение которых приблизительно кратно положению первого максимума при $2\theta_1$ для каждого соединения

соответственно (таблица 3.7). Согласно литературным сведениям (таблица 1.6), наблюдаемая дифракционная картина данных веществ соответствует отражению от семейства плоскостей (001). Определенные в наших условиях межплоскостные расстояния h_{001} для кристаллов нафталина, антрацена и тетрацена хорошо согласуются с представленными в работах [14,166,173] значениями. Для кристаллов пентацена полученные результаты соответствуют данным [175,177,178].

Полученные нами из растворов плоские кристаллы антрацена и тетрацена (рисунки 3.6 и 3.7), как правило, имеют более четкую огранку боковых сторон, чем кристаллы, выращенные из паровой фазы. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для отражений от развитой грани монокристаллов антрацена и тетрацена, приведены на рисунке 3.30. Для сравнения ниже приведены соответствующие расчетные порошковые дифрактограммы [173,175].

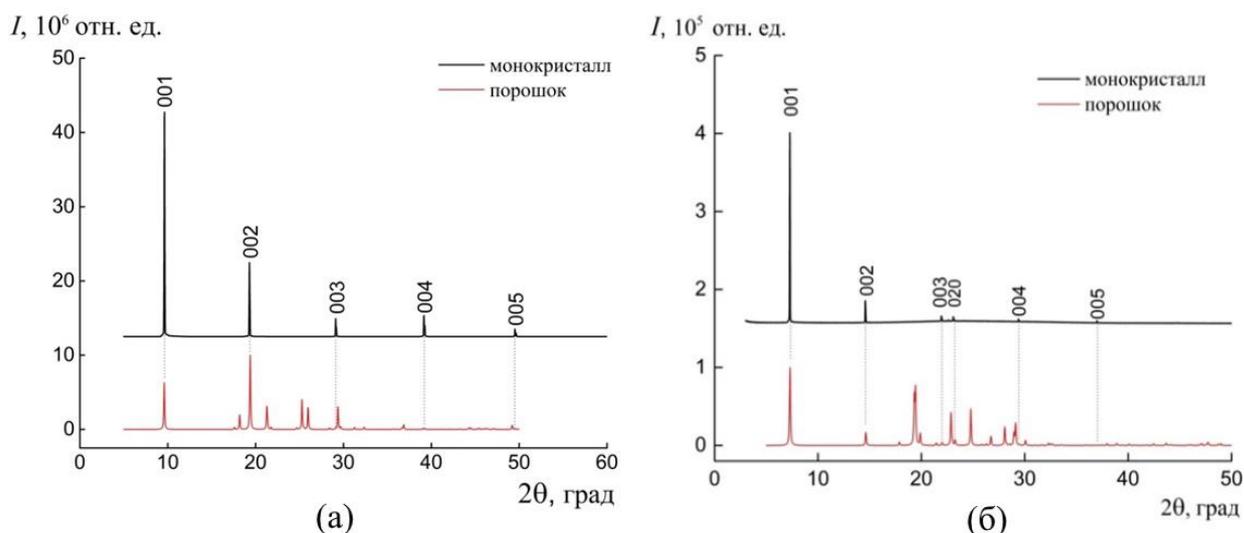


Рисунок 3.30 - Рентгеновские дифрактограммы монокристаллов антрацена (а) и тетрацена (б), выращенных из раствора. Расчетные порошковые дифрактограммы [173,175] (красные кривые)

Как видно из рисунка 3.30, а, для кристалла антрацена дифракционная картина подобна приведенной ниже на рисунке 3.29 для кристалла, выращенного методом ПФТ.

Рентгеновская дифрактограмма выращенного из раствора монокристалла тетрацена (рисунок 3.30, б) также представляет собой набор узких пиков, положение которых в основном приблизительно кратно положению первого

максимума при $2\theta_1 = 7.28^\circ$ и соответствует отражению от семейства плоскостей (001). Однако в данном случае кроме того наблюдается небольшой рефлекс для $2\theta = 23.09^\circ$, идентифицированный нами, согласно данным [175], как отражение от плоскости (020).

Методом монокристалльной рентгеновской дифракции уточнена кристаллическая структура исследуемых линейных аценов при 85 и 293 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150. Для исследования были использованы кристаллы нафталина и пентацена, выращенные из пара, а кристаллы антрацена и тетрацена – из раствора. Координаты атомов водорода были найдены из анализа разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурных параметров атомов углерода. Результаты уточнения параметров кристаллической структуры представлены в таблице 3.8. При низкой температуре у аценов полиморфизм не наблюдается.

Параметры элементарной ячейки кристалла нафталина при 85 К находятся в хорошем согласии с результатами для 100 К, представленными в [257]. Для антрацена результаты низкотемпературных исследований хорошо согласуются с данными [258,259]. Для тетрацена полученные результаты хорошо согласуются с данными [177], полученными при 175 К. Уточненные параметры элементарной ячейки темно-синих пластинчатых кристаллов пентацена (I) в наших условиях хорошо согласуется с результатами низкотемпературных исследований, представленных в работах [181,182].

В таблице 3.8 так же приведены значения угла наклона χ длинной оси молекулы к плоскости (001) и угла ϕ «паркетно-елочной» укладки ближайших молекулярных рядов внутри монослоя в ориентации (001). В кристаллах величина ϕ определяет угол между двумя системами плоскостей, к одной или другой из которых молекулы ориентированы параллельно. Например, для 2А – это плоскости $(52\bar{6})$ и $(5\bar{2}6)$, а для 3А – $(63\bar{8})$ и $(6\bar{3}8)$.

Таблица 3.8 - Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур кристаллов линейных аценов и диметиленового производного пентацена (DMPc)

nA	T, К	Сингония Пр. гр. Z	a, Å b, Å c, Å	$\alpha, ^\circ$ $\beta, ^\circ$ $\gamma, ^\circ$	$V_0, \text{Å}^3$ $D, \text{г/см}^3$ $h_{001}, \text{Å}$	$l_n, \text{Å}$	$\chi, \varphi,$ град	$N/ N_i/ N_r$ $R/ wR/ S$ $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$
2A	85	Моноклинная P 2 ₁ /a 2	7.8182(3) 5.9354(2) 8.1050(2)	90.000 114.262(3) 90.000	342.89(2) 1.2414 7.1	6.5	65.7 135.6	26337/ 617/ 503 0.036/ 0.042/ 2.72 -0.37/0.39
3A	293	Моноклинная P 2 ₁ /a 2	8.5425(3) 6.0143(2) 9.4510(3)	90.000 103.471(3) 90.000	472.21(3) 1.2535 9.2	8.9	68.0 128.3	32842/ 1358/ 1151 0.041/ 0.058/3.70 -0.15/ 0.22
	85	Моноклинная P 2 ₁ /a 2	9.2730(1) 5.9916(1) 8.4102(2)	90.000 102.454(2) 90.000	456.28(2) 1.2973 9.0		67.2 129.15	34691/ 1430/ 12630 0.026/ 0.032/ 2.25 -0.15/ 0.2
4A	293	Триклинная P $\bar{1}$ 2	6.0642(2) 7.9132(2) 12.6192(4)	101.777(2) 99.264(2) 94.056(2)	581.71(3) 1.3034 12.1	11.4	70.4 126.1	38311/ 4800/ 2080 0.0450/ 0.0456/ 2.01 -0.49 / 0.33
	85	Триклинная P $\bar{1}$ 2	6.0386(4) 7.7799(2) 12.5051(5)	100.966(2) 99.632(4) 94.344(3)	565.10(5) 1.4009 12.1		69.8 126.7	38311/ 4800/ 2080 0.043/ 0.047 /2.37 -0.49/0.33
5A (I)	293	Триклинная P $\bar{1}$ 2	6.2638(1) 7.7731(2) 14.5258(3)	76.479 87.658 84.691	684.56(3) 1.3504 14.1	13.9	68.0 124.9	45633/ 4751/ 2844 0.043/ 0.058/2.74 -0.22/ 0.29
	85	Триклинная P $\bar{1}$ 2	6.2818(1) 7.6478(1) 14.3514(2)	76.958 88.278 84.339	668.39(2) 1.383 14.0		67.4 125.6	57330 / 6730/ 5282 0.024/ 0.031/ 1.83 -0.19/0.25
DMPc (II)	85	Ромбическая P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ 4	3.8883(1) 12.3752(3) 29.0069(4)	90 90 90	1395.66(4) 1.449 29.0	13.9	-	119887/3681/2197 0.057/ 0.052/ 1.94 -0.21/ 0.42

Примечания. h_{001} – расчетное межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (001) ($h_{001}=c \cdot \sin(\beta)$) для моноклинной решетки); D – рентгенографическая плотность кристаллов; l_n – длина молекулы; χ – угол наклона молекул к плоскости монослоя (001); φ – угол «паркетно-елочной» укладки молекул внутри монослоя (001); число отражений: N – измеренных / N_i – независимых / N_r - с $I > 3\sigma(I)$.

Простой анализ особенности упаковки молекул в монослое с ориентацией (001), проведенный в программном пакете Мерсигу, позволяет определить индексы некоторых боковых граней плоских кристаллов при сопоставлении углов между их гранями. Рассмотрим, например, структуру кристалла антрацена. Выделим внутри монослоя (001) компактный шестиугольный кластер молекул, ограниченный плоскостями (100), (110), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}\bar{1}0$) и

($\bar{1}\bar{1}0$) (рисунок 3.31, а) [A8]. Внутренние углы между боковыми сторонами образованного таким образом шестиугольника имеют значения 125.9° и 108.2° . Далее, опираясь на схематическую структурную модель на рисунке 3.31, а, по известным внутренним углам кристаллических образцов можно установить кристаллографическую ориентацию боковых граней кристалла (рисунок 3.31, б).

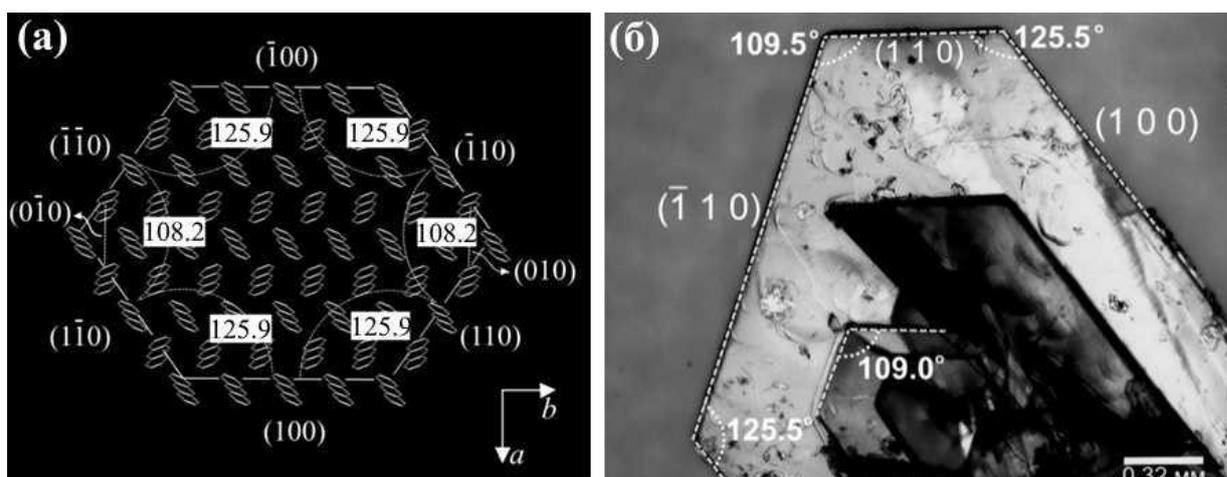


Рисунок 3.31 - Схематическая структурная модель шестиугольного кластера молекул антрацена в кристалле внутри монослоя с ориентацией (001) (а) и оптическое изображение фрагмента кристалла антрацена с указанием индексов боковых граней (б)

Вид элементарной ячейки кристалла тетрацена приведен на рисунке 3.32, а. Монослои в ориентации (001) толщиной $h_{001} = 1.21$ нм (рисунок 3.32, а). К плоскости (001) длинная ось молекул наклонена под углом $\chi = 70^\circ$ (рисунок 3.32, а). Кратчайшая связь между молекулами реализуется в направлении $[110]$, а наиболее плотные ряды молекул ориентированы в направлении $[100]$ (рисунок. 3.32, б). В кристалле плоские молекулы тетрацена ориентированы параллельно либо плоскости $(25\bar{4})$, либо плоскости $(2\bar{5}4)$ с углом укладки $\varphi = 126^\circ$ (рисунок 3.33, б).

Внутри монослоя (001) компактный шестиугольный кластер молекул тетрацена, ограниченный плоскостями (100), (110), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}\bar{1}0$) и ($1\bar{1}0$), имеет вид, представленный на рисунке 3.32, в. Ниже на рисунке 3.32, г представлено изображение выращенного из раствора толуола удлиненного кристалла с огранкой (рисунок 3.7, в). При сопоставлении схематической схемы (рисунок 3.32, в) с изображением реального кристалла (рисунок 3.32, г)

достаточно легко определить символы граней у последнего. Как видно из рисунка 3.32, г, направление преимущественного роста кристалла - $[100]$.

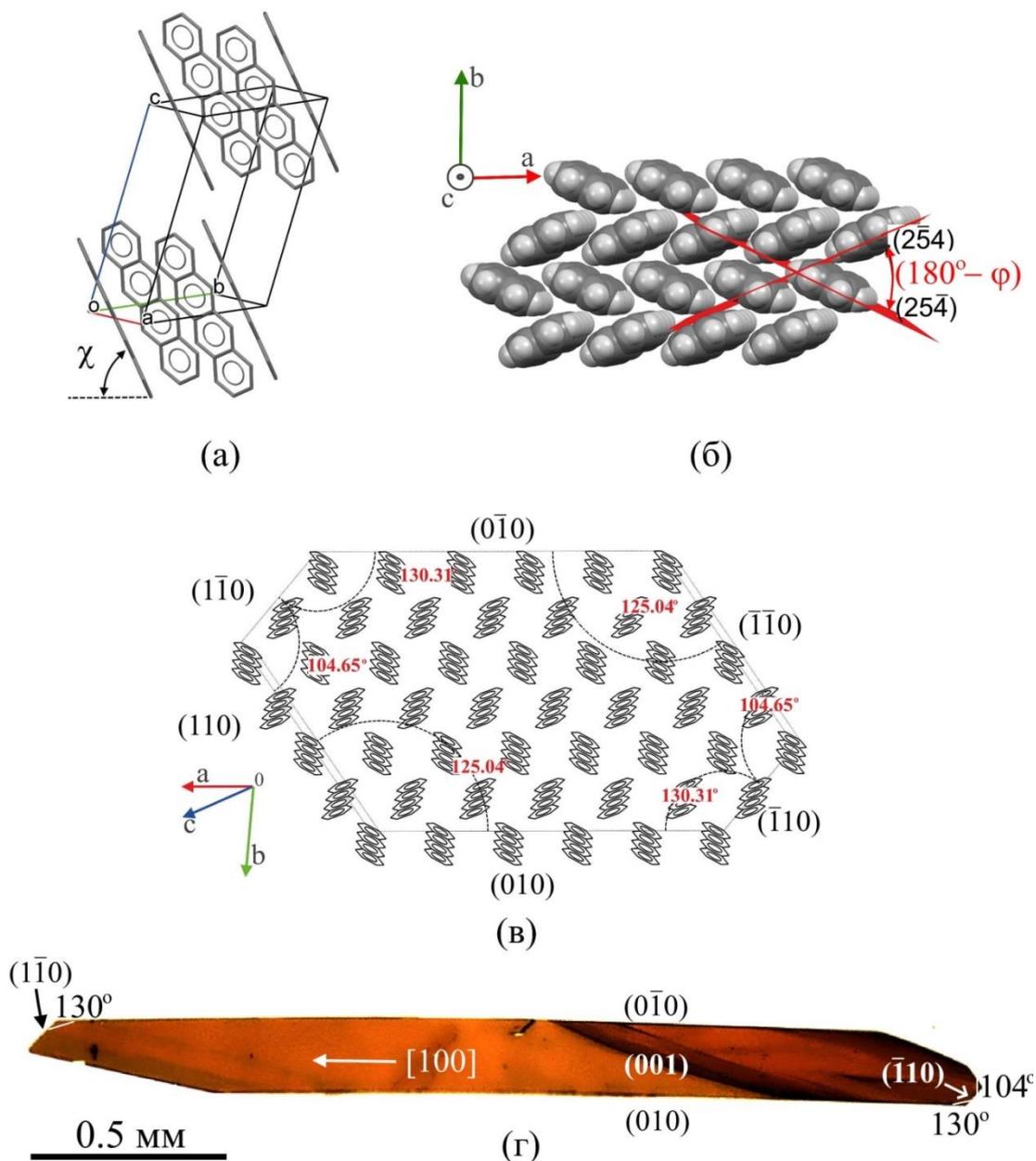


Рисунок 3.32 - Кристаллическая структура тетрацена при 20 °С: а – вид элементарной ячейки; б – схема упаковки молекул внутри монослоя (001); в - элемент монослоя (001), ограниченный некоторыми низкоиндексными плоскостями; г – оптическое изображение кристалла с символами граней

Для того чтобы выяснить причину наиболее быстрого роста кристаллов тетрацена в направлении $[100]$, рассмотрим модель парных взаимодействий между ближайшими молекулами в монослое (001), используя встроенный в пакет Mercury алгоритм UNI Intermolecular Potentials [251]. Схема

взаимодействия центральной молекулы (0) с её ближайшими соседями (1-6) представлена на рисунке 3.33. Используемый алгоритм на основе структурных данных позволяет определить потенциалы парных взаимодействий (синие цифры, [кДж/моль]) и расстояния между центрами (черные цифры, [Å]) указанных молекул (рисунок 3.33). Рассмотрим двумерную (боковые связи между молекулами в плоскости (001)) микроскопическую модель силового взаимодействия центральной молекулы, находящейся в определённой линейной молекулярной цепи, с ближайшим окружением вне данной цепи. Зелёными цифрами на схеме указаны углы между центральной молекулой (0) и рядом интересующих нас направлений.

В направлении $[1\bar{1}0]$ результирующая сила взаимодействия центральной молекулы с молекулами (1), (2) и (6):

$$F_{[1\bar{1}0]} = - \left[\frac{U_{01}}{r_{01}} + \frac{U_{06}}{r_{06}} \cos(601) + \frac{U_{02}}{r_{02}} \cos(102) \right], \quad (3.2)$$

где U_{0i} и r_{0i} – парный потенциал и расстояние между центрами центральной и i -й молекул соответственно, $\widehat{601}$ и $\widehat{102}$ углы между центрами соответствующих молекул. Таким же образом определим результирующие силы связи центральной молекулы (0) с ближайшими соседями в направлениях $[100]$, $[010]$ и $[110]$:

$$F_{[100]} = - \left[\frac{U_{02}}{r_{02}} + \frac{U_{01}}{r_{01}} \cos(102) + \frac{U_{03}}{r_{03}} \cos(203) \right], \quad (3.3)$$

$$F_{[010]} = - \left[\frac{U_{03}}{r_{03}} \cos(30b) + \frac{U_{04}}{r_{04}} \cos(40b) \right], \quad (3.4)$$

$$F_{[110]} = - \left[\frac{U_{03}}{r_{03}} + \frac{U_{02}}{r_{02}} \cos(203) + \frac{U_{04}}{r_{04}} \cos(403) \right]. \quad (3.5)$$

После подстановки в выражения (3.2) - (3.5) численных значений параметров, представленных на схеме рисунка 3.33, получим наибольшую результирующую силу в направлении $[100]$ - $F_{[100]}$ в соотношении с силами в остальных рассматриваемых направлениях:

$$\frac{F_{[100]}}{F_{[010]}} = 1.163, \quad \frac{F_{[100]}}{F_{[110]}} = 1.210, \quad \frac{F_{[100]}}{F_{[1-10]}} = 1.095.$$

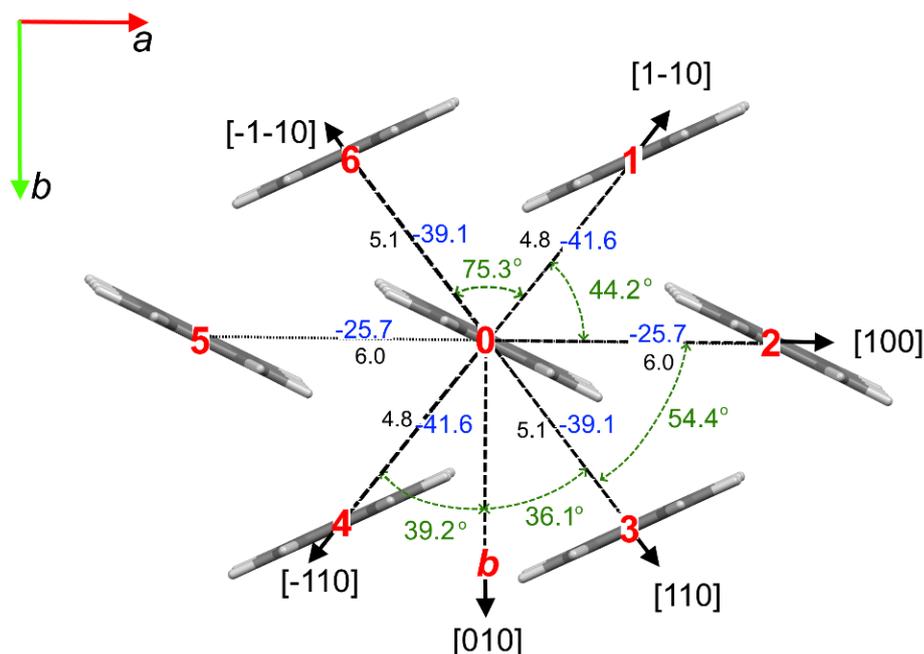


Рисунок 3.33 - Схема парных взаимодействий между ближайшими молекулами тетрацена в монослое (001). Черными и синими цифрами обозначены соответственно расстояния между центрами соседних молекул в Å и потенциалы парных взаимодействий в кДж/моль; углы между направлениями обозначены зелеными цифрами

Итак, простая модельная оценка на основе данных о потенциалах парных взаимодействий указывает на наличие в направлении [100] наиболее сильного результирующего взаимодействия между ближайшими молекулами, что, по-видимому, и обуславливает анизотропию скорости роста кристаллов тетрацена в данном направлении.

Методом монокристалльной рентгеновской дифракции исследована структура темно-синих пластинчатых монокристаллов пентацена (I, рисунки 3.24, в, д и 3.25, д) и сопутствующих в процессе роста игольчатых светло-коричневых монокристаллов (II, рисунок 3.24, г и 3.25, а, б, г). При понижении температуры до 85 К структурный фазовый переход в исследуемых образцах не выявлен. Поиск элементарных ячеек в двух монокристаллах завершился выбором триклинной ячейки для темно-синего пластинчатого кристалла пентацена ($C_{22}H_{14}$) и ромбической ячейки для игольчатого светло-коричневого кристалла ($C_{24}H_{16}$) с параметрами, указанными в таблице 3.8.

Вид элементарной ячейки кристалла пентацена и плоская конформационная структура молекулы в кристалле в представлении ORTEP приведены на рисунке 3.34. Относительно плоскости (001) молекулы наклонены под углом $\chi=68^\circ$. Угол «паркетно-елочной» упаковки $\varphi = 125^\circ$ определяется углом между плоскостями $(5\ 12\ 15)$ и $(\overline{10}\ 24\ 15)$.

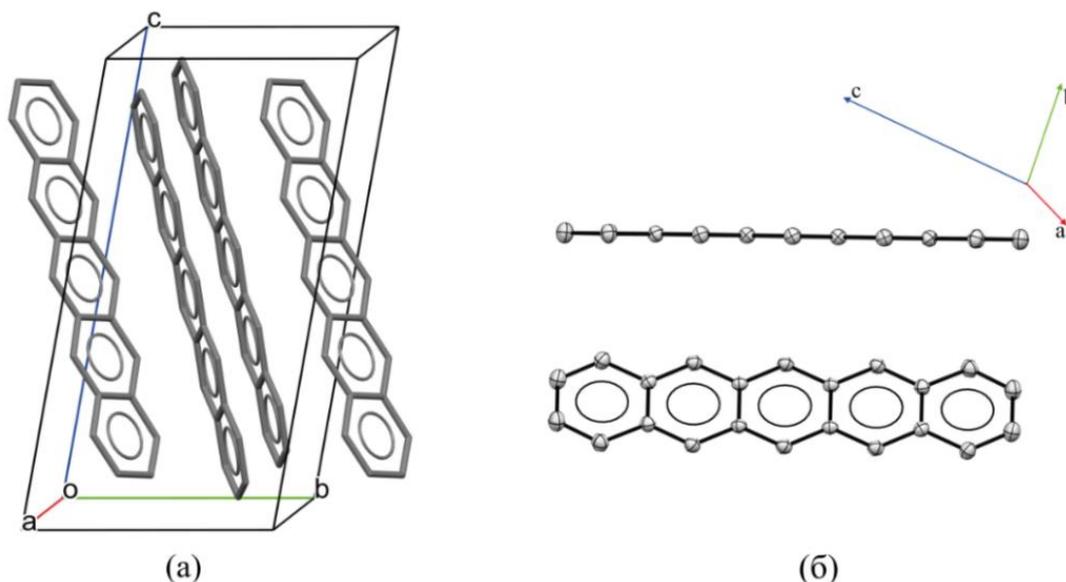


Рисунок 3.34 - Кристаллическая структура пентацена при 85 К: (а) - вид элементарной ячейки; (б) - конформация молекулы в ORTEP представлении

Результаты исследования светло-коричневого игольчатого кристалла показали, что он сформирован на основе производного пентацена $C_{24}H_{16}$ - 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена (**DMPC**). Кристалл относится к ромбической сингонии, пр. гр. $P2_12_12_1$. Вид элементарной ячейки кристалла и структурная химическая формула данного соединения представлены на рисунок 3.35, а, б. Таким образом, светло-коричневые кристаллы являются результатом кристаллизации примесных молекул DMPC, находящихся в исходном коммерческом реактиве. Кристаллы диметиленового производного пентацена DMPC и их строение в настоящей работе получены и исследованы впервые. Сведения о синтезе DMPC в литературе не найдены и поэтому о причинах его присутствия в исходном реактиве пентацена пока сложно что-либо сказать.

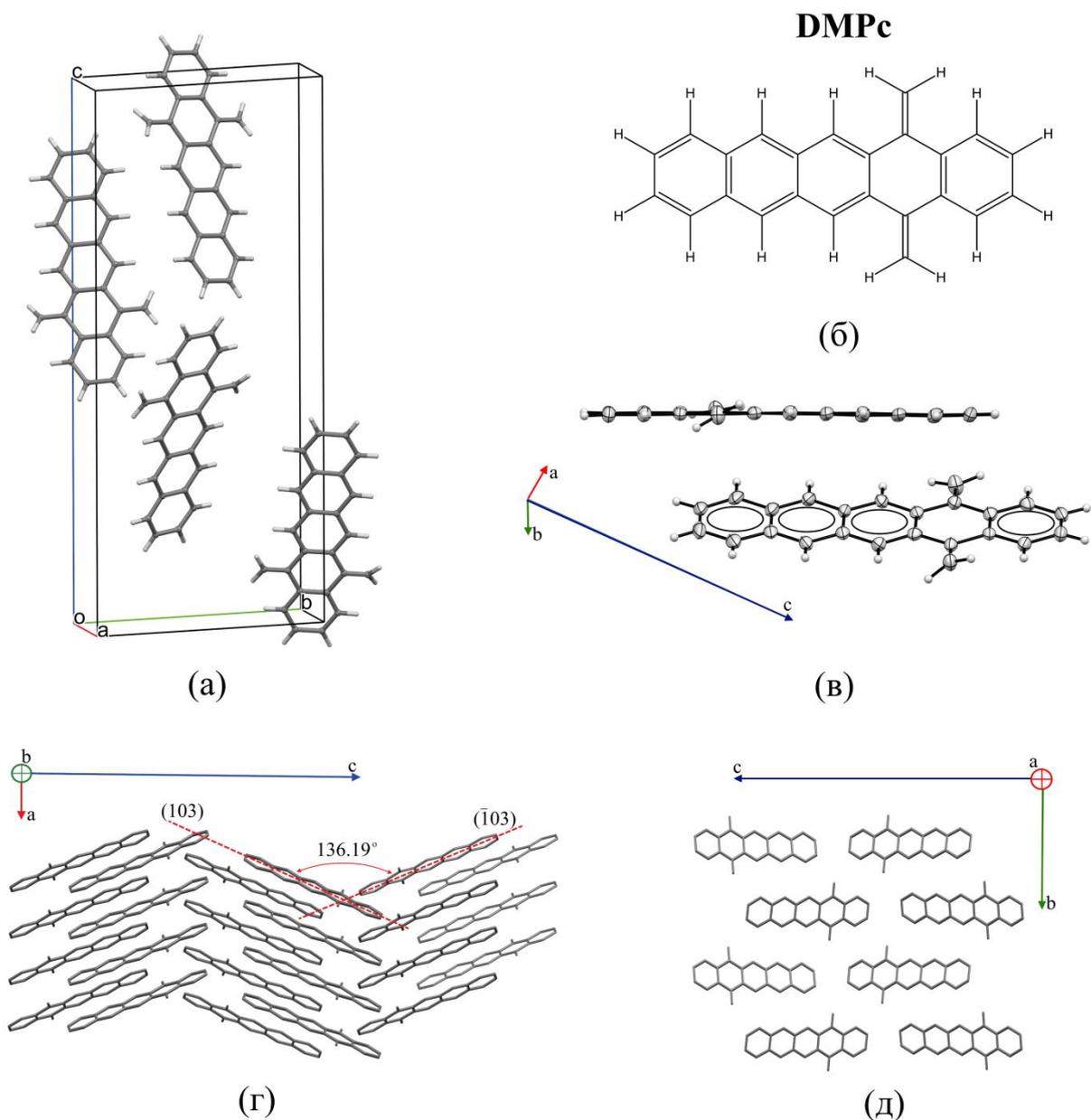


Рисунок 3.35 - Кристаллическая структура DMPc при 85 К: а – вид элементарной ячейки; б – химическая структурная формула соединения; в - конформация молекулы в ORTEP представлении; г, д – проекции кристаллической структуры на плоскости (010) и (100) соответственно

Рассмотрим кристаллическое строение DMPc. В кристалле молекулы диметиленового производного пентацена так же, как и молекулы пентацена, имеют плоскую конформационную структуру (рисунок 3.35в). Наиболее плотные ряды молекул расположены в направлении [100]. В этих рядах молекулы расположены в виде параллельных стопок, что обеспечивает наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие сопряженных

ароматических систем (π - π стэкинг). В кристалле ось молекул параллельна либо плоскости (103), либо плоскости ($\bar{1}03$) (рисунок 3.35, г). В проекции на плоскость (010) молекулы DMPc образуют зигзагообразные цепочки в направлении [001], а угол 136.2° между звеньями цепочки определяется как угол между плоскостями (103) и ($\bar{1}03$) (рисунок 3.35, г). В проекции структуры на плоскость (100) молекулярные ряды DMPc выстроены в форме кирпичной кладки (рисунок 3.36, д).

Чтобы выяснить причины 2D и 1D анизотропии роста кристаллов пентацена и DMPc, соответственно, сравним расположение и характер связей ближайших молекул в кристаллах этих соединений. На рисунке 3.36, а представлена схема расположения ближайших молекул пентацена внутри монослоев (001). Черными цифрами указаны кратчайшие расстояния между центрами ближайших соседей в Å, а красными – расчетные потенциалы парного межмолекулярного взаимодействия в кДж/моль (алгоритм UNI Intermolecular Potentials). Кратчайшее расстояние между молекулами (4.7 Å) и соответственно наиболее сильное взаимодействие (-53.1 кДж/моль) реализуется в направлении [$\bar{1}10$]. В направлении [110] кратчайшее расстояние между центрами молекул почти на 10% больше, а потенциал взаимодействия на 6.5% ниже. Т. о., в процессе укладки молекул внутри монослоев в плоскости (001) возможна легкая анизотропия, которая, по-видимому, в некоторых ростовых условиях может приводить к вытянутой форме плоских кристаллов пентацена, как наблюдается на практике (рисунок 3.25, д).

В кристаллах диметиленового производного пентацена между молекулами внутри плотно упакованных рядов в направлении [100] кратчайшее расстояние 3.8 Å с парным межмолекулярным потенциалом взаимодействия – 93.9 кДж/моль (рисунок 3.36, б). Центры ближайших молекул в соседних рядах находятся на расстоянии почти в 2.5 раза большем (9.16 Å) с потенциалом парного взаимодействия -19.5 кДж/моль. При этом молекулы в смежных рядах смещены друг относительно друга приблизительно на 40% своей длины. В данном случае мы имеем дело с более сильной анизотропией межмолекулярной

связи между ближайшими молекулами, что, надо полагать, и определяет 1D анизотропию роста кристаллов данного вещества.

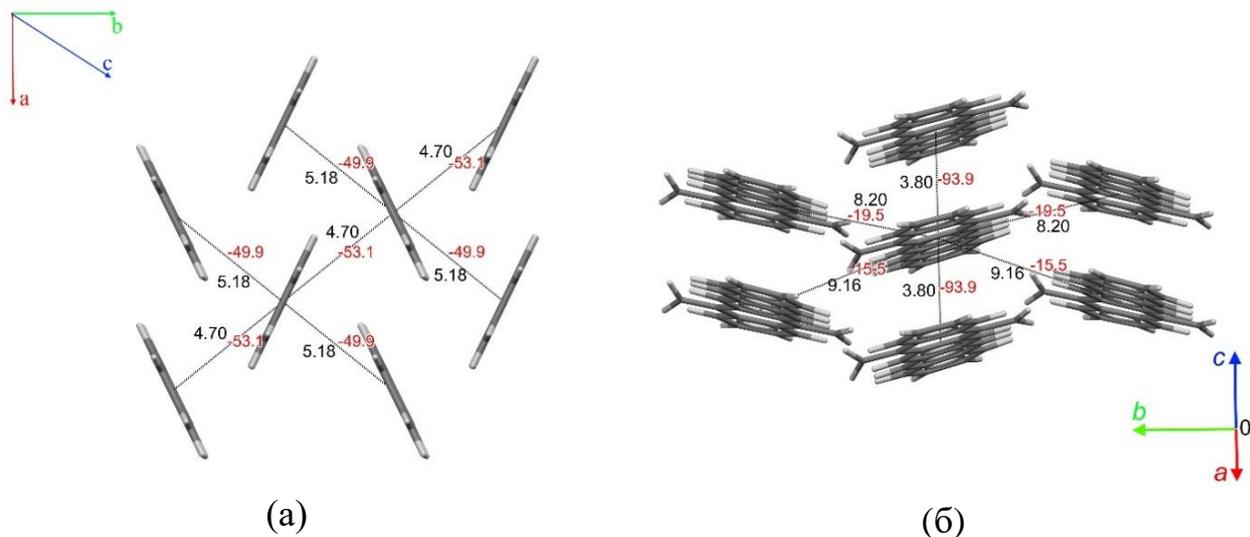


Рисунок 3.36. Схемы расположения в кристалле ближайших молекул пентацена (а) и DMPc (б) (черные и красные цифры – соответственно расстояния между центрами молекул в Å и потенциалы взаимодействия в кДж/моль)

3.2. Линейные олигофенилены

3.2.1. Уточнение параметров фазовых переходов и исследование термической стабильности методами ДСК и ТГА

ДСК и ТГА. Исследование особенностей теплового поведения кристаллической фазы и уточнение параметров плавления были проведены для 3Р, 4Р и 5Р. Кривые ДСК и ТГА исследуемых веществ представлены на рисунке 3.37 и 3.38, а установленные в наших условиях их температуры плавления T_m и молярные теплоты ΔH_m плавления приведены в таблице 3.9.

Для исследования фазовых переходов *пара*-терфенила при нагреве вещества использовали перекристаллизованный из толуола кристаллический осадок. На рисунке 3.37, а приведены кривые ДСК и ТГА монокристаллического образца с начальной массой 9.4 мг. Эндотермический пик на кривой ДСК в фазе нагрева соответствует процессу плавления при температуре $T_m = 212.3^\circ\text{C}$, что находится в пределах значений, установленных в [64–66]. Как видно из графика кривой ТГА, после расплавления образца и его перегреве на 100 градусов выше T_m происходит практически полная потеря его массы.

Для исследования фазовых переходов при нагревании кристаллической фазы *пара*-кватерфенила также использовали перекристаллизованный из толуола кристаллический осадок. На рисунке 3.37, б приведены кривые ДСК и ТГА для образца с начальной массой 4.7 мг. Большой пик на данной кривой характеризует процесс плавления данного вещества при $T_m \approx 314.1^\circ\text{C}$ с энтальпией $\Delta H_m = 60.8$ кДж/моль. Как видно, при нагреве вещества в открытом тигле выше температуры плавления до 380°C потеря массы образца на испарения превышает 50%. Установленное в наших условиях значение температуры плавления для 4Р близко к представленным в [66,69]. Оценка энтальпии плавления по площади пика эндотермического эффекта, дала результат, близкий к значению, представленному в [69], при этом, как видно из

таблицы 3.9, полученный в работе [66] результат для ΔH_m более низкий в сравнении с нашим.

В процессе плавления происходит ощутимая потеря массы за счет испарения: для 3Р ~ 5%, а для 4Р ~ 10% (рисунок 3.37, а, б), что вносит весомый вклад в погрешность при определении энтальпии плавления.

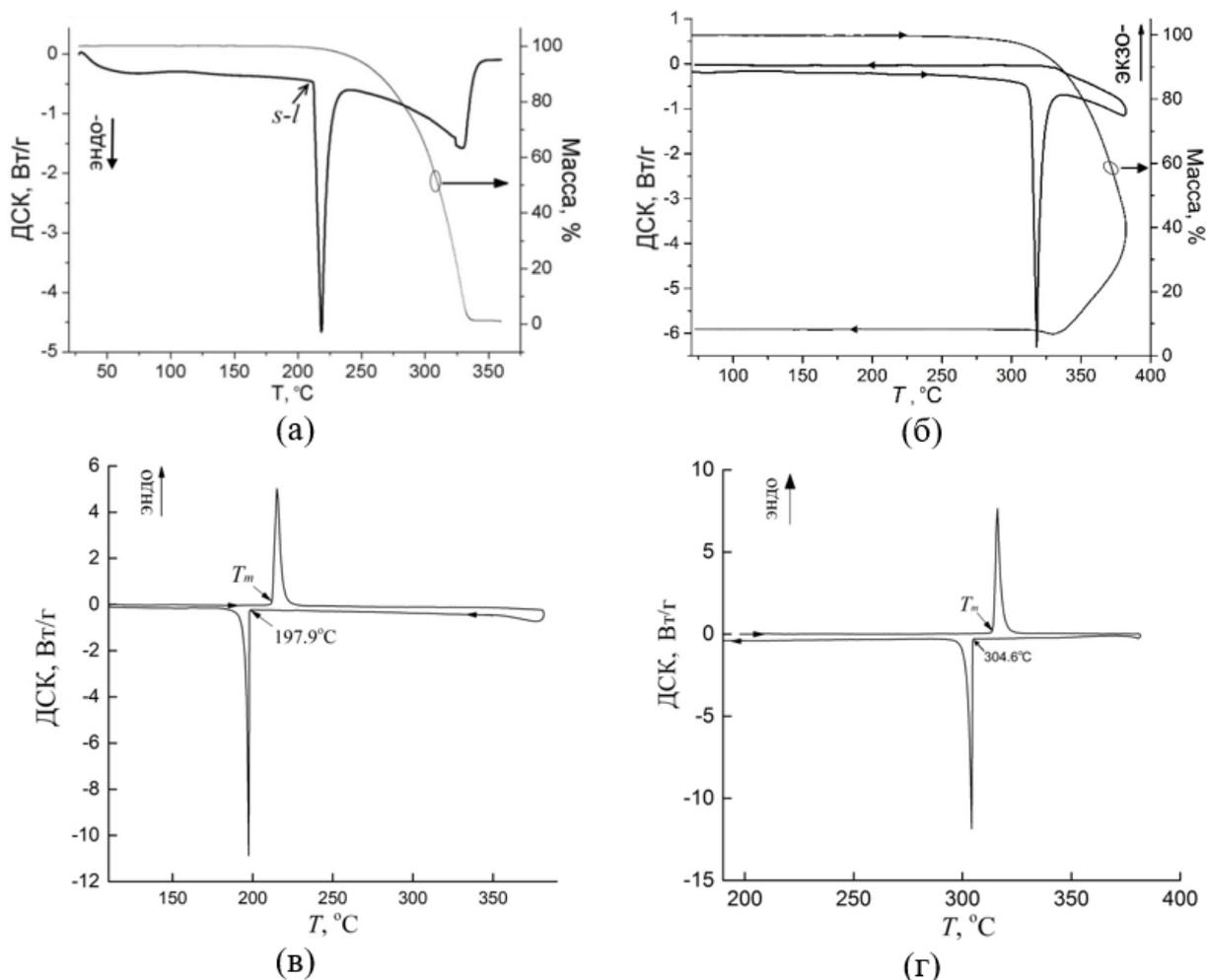


Рисунок 3.37 - Кривые ДСК и ТГА для образцов 3Р (а, в) и 4Р (б, г), полученные в открытых (а,б) и герметичных (в,г) тиглях

Для того чтобы точнее оценить величину ΔH_m на следующем этапе методом ДСК был проведен анализ фазовых переходов кристаллических образцов в герметичных алюминиевых тиглях в атмосфере азота. На рисунке 3.37, в и г представлены кривые ДСК для образцов 3Р (4.0 мг) и 4Р (1.3 мг), соответственно, при нагреве до 390 °С. На кривых ДСК видны четкие пики, соответствующие плавлению и кристаллизации, которые хорошо воспроизводятся в последующих циклах нагрева и охлаждения. Уточненные параметры плавления данных веществ приведены в таблице 3.9. При плавлении

в закрытом тигле температура плавления 3Р не изменилась по сравнению с данными эксперимента в открытом тигле, а вот энтальпия плавления оказалась почти на 10% ниже в сравнении с литературными данными [64–66]. Для 4Р температура плавления образца в закрытом тигле также почти не изменилась, и энтальпия плавления также уменьшилась до значения, близкого к результату работы [70]. Это объясняется тем, что при плавлении в открытом тигле дополнительный ощутимый вклад в площадь эндотермического пика также дает энтальпия испарения улетученной части образца.

На рисунке 3.38 приведены кривые ДСК двух последовательных термоциклов нагрева (кривые 1 и 2 соответственно) до 430 °С и охлаждения до комнатной температуры образца *пара*-квинкифенила массой 0.6 мг, перекристаллизованного через паровую фазу. Пики плавления в первом и втором циклах практически совпадают и соответствуют средней температуре плавления $T_m = 387.7 \pm 0.6$ °С, что близко к данным [66]. При температуре около 419 °С наблюдается малый эндотермический пик с энтальпией 1.5 кДж/моль, судя по всему, соответствующий переходу из жидко-кристаллического мезоморфного состояния в изотропное жидкое, что согласуется с результатами [66]. При охлаждении из жидкого состояния кристаллизация в двух циклах происходит с незначительным переохлаждением, однако далее и в первом, и во втором циклах наблюдается еще один экзотермический пик. Причем при нагреве во втором цикле перед плавлением при 380.4 °С разрешается малый эндотермический пик, что предположительно может быть связано с наличием высокотемпературного полиморфного перехода, ранее ещё не описанного в литературе. Полученные нами значения температур плавления и жидко-кристаллического перехода в изотропное состояние (T_{lq}) на 1-2 градуса выше, а установленные молярные энтальпии соответствующих переходов значительно больше, чем в [66]. Учитывая, что авторы указанной работы использовали неочищенный материал и открытые тигли, можно заключить, что в нашем случае получено более точное значение для ΔH_m .

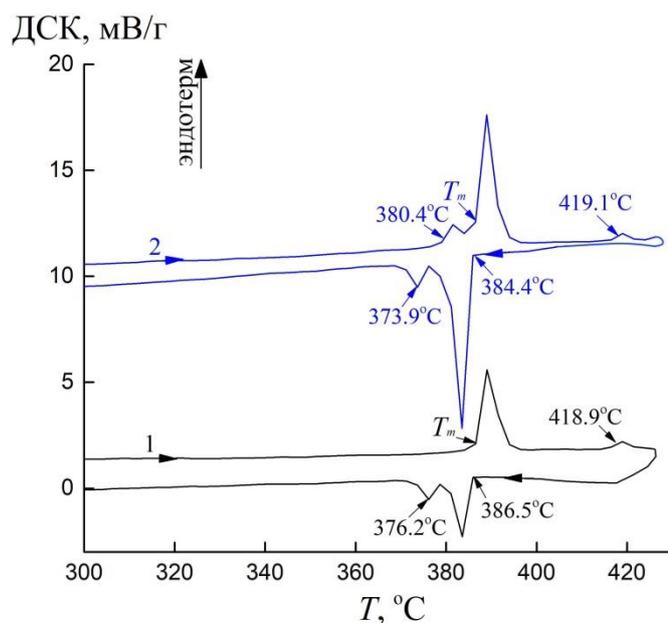


Рисунок 3.38 - Кривые ДСК для образца 5P, полученные в герметичных тиглях

Таблица 3.9 - Результаты уточнения параметров фазовых переходов линейных олигофениленов

nP	M, г/моль	$T_m, ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m, \text{кДж/моль}$		$T_{lq},$ $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{lq},$ кДж/моль
		открытый тигель	закрытый тигель	открытый тигель	закрытый тигель		
3P	230.3	212.2	212.2	-	31	-	-
4P	306.4	314.1	314.3	60.8	43.5	-	-
5P	382.5	-	$387.7 \pm$ 0.6	53.8		418.6	1.5

Примечание: M – молярная масса; T_m и ΔH_m – температура и молярная энтальпия плавления; T_{lq} и ΔH_{lq} – температура и молярная энтальпия ЖК мезоморфного перехода.

3.2.2. Рост кристаллов из растворов

Благодаря высокой растворимости дифенил, как и нафталин, хорошо кристаллизуется из растворов. Кристаллы дифенила были выращены из раствора изопропилового спирта с начальной концентрацией растворенного вещества 9 г/л в условиях диффузии водяных паров в объеме жидкой фазы в течение суток на границе жидкость – воздух (рисунок 3.39). При таких условиях формируются монокристаллические пластины дифенила размером, сравнимым с диаметром ростового сосуда - 4 см и толщиной около 1 мм (рисунок 3.39, а) [141]. В условиях медленного изотермического испарения растворителя (изопропанол) в объеме раствора (на дне ростового сосуда)

ограниченные кристаллы дифенила до 1 см в длину и толщиной около 1 мм вырастают в течение 7 – 10 суток. В этом случае кристаллы обычно растут в форме параллелограмма с внутренними углами $69-70^\circ$ и $110-111^\circ$ (рисунок 3.39, б).

Дифенил можно использовать в качестве модельного объекта для исследований кинетики роста. К сожалению, недостатком кристаллов дифенила является их высокая летучесть, что является причиной нестабильности материала на воздухе. Тем не менее, кристаллы дифенила представляют интерес как сцинтилляторы. Проблему летучести вещества в твердом состоянии можно решать с помощью различных вариантов капсуляции кристаллов.

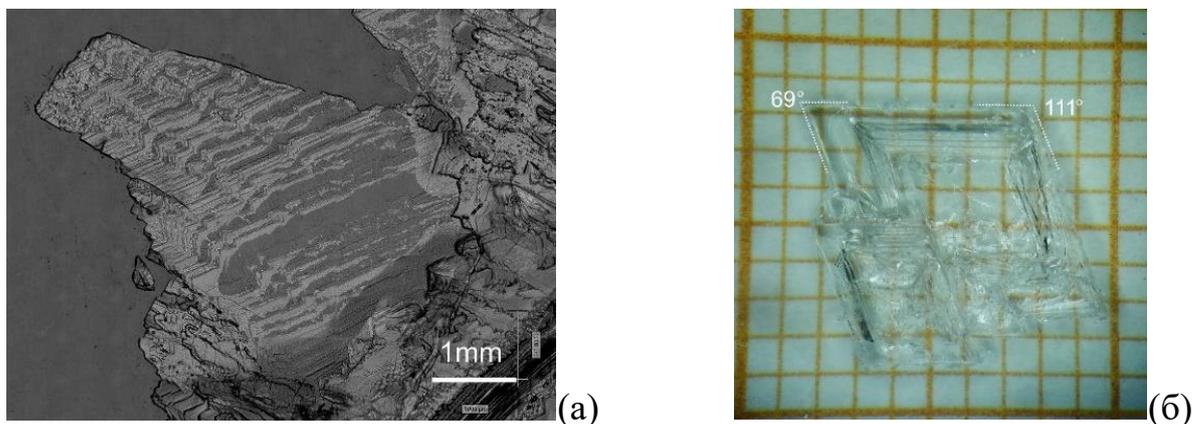


Рисунок 3.39 - Кристаллы дифенила, выращенные из раствора изопропилового спирта: а – на границе раздела жидкость – воздух; б – в объеме раствора (кристалл на миллиметровке)

Процесс роста кристаллов дифенила из открытой капли раствора изопропанола при испарении растворителя при комнатной температуре регистрировали во время наблюдения через микроскоп LEXT в конфокальном режиме (рисунок 3.40, а). Временные параметры указаны в левом верхнем углу каждого изображения. Рост кристаллов в открытой капле происходит довольно быстро, что можно рассматривать как благоприятный фактор для *in situ* исследований кинетики роста. Была построена зависимость изменения во времени длины L верхней стороны кристалла. Как видно, зависимость $L(\tau)$ линейная (рисунок 3.40, б). На основе этой зависимости определена нормальная

скорость роста боковой грани кристалла $V = 44 \pm 1$ мкм/мин (рисунок 3.40, а, 90 с).

Заметим, что средняя скорость роста отдельных кристаллов может заметно различаться в одинаковых условиях роста. Например, если рассматриваемый крупный кристалл за 204 с увеличился в размере в 2.75 раза, то отмеченный белой стрелкой на этих же рисунках маленький кристалл дифенила подобной формы (параллелограмм) за указанный период времени увеличился в размере всего в 2.25 раза.

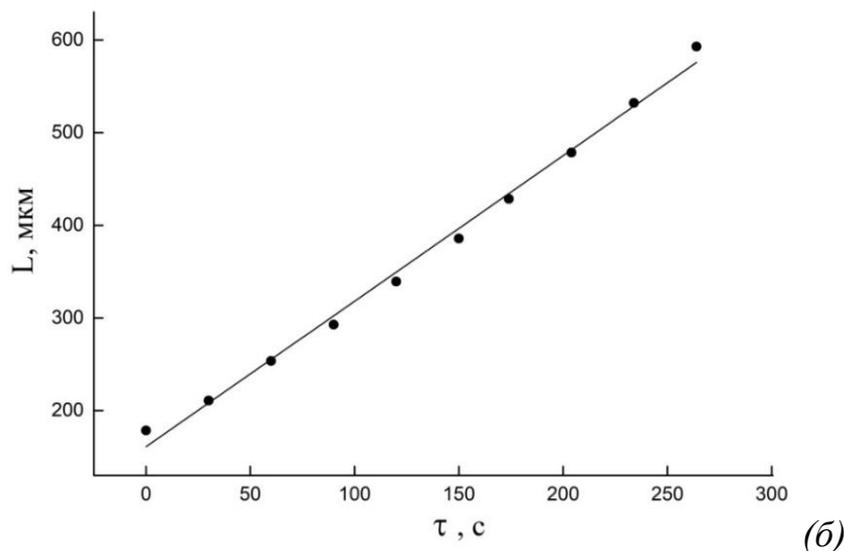
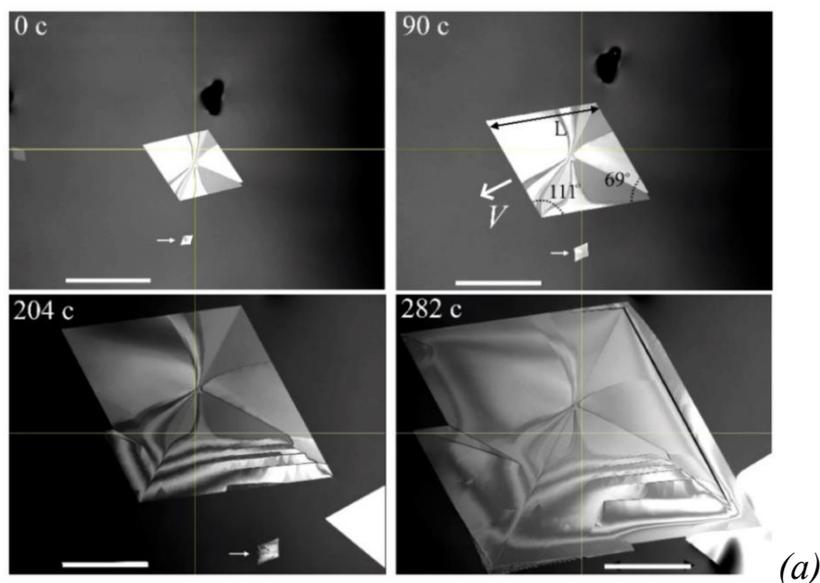


Рисунок - 3.40. а – Последовательный ряд изображений, характеризующий рост кристаллов дифенила из капли раствора изопропанола (масштаб 500 мкм); б – изменение длины крупного кристалла во время роста

Результаты исследования особенностей роста кристаллов *пара*-терфенила из растворов опубликованы в работе [A1]. Параметры роста кристаллов ЗР

представлены в таблице 3.10. Оптические изображения некоторых наиболее крупных образцов кристаллов приведены на рисунке 3.41.

Таблица 3.10 - Параметры роста кристаллов ЗР из растворов

Растворитель	Осадитель	C_H , г/л	T , сутки	L , мм	H , мкм	V_L , мкм/ч
толуол	изопропанол	6	7	26	110	155
толуол	бутанол-1	6	5	21	65	175
толуол/ <i>n</i> -гексан (1:1)	изопропанол	2,5	5	12	95	100
бензол / бензиловый спирт (1:1)	бутанол-1	3,0	7	10	250	60

Примечание. C_H – начальная концентрация раствора; T – период роста; L – максимальный линейный размер образцов; H – максимальная толщина кристалла, $V_L=L/T$ – средняя линейная скорость роста.

Проведена серия ростовых опытов методом «растворитель - осадитель» (таблица 3.10). По окончании эксперимента кристаллические пластинки наблюдались как на поверхности раствора, так и на дне сосуда. В последнем случае кристаллы, как правило, имели большие линейные размеры и толщину. При использовании комбинации растворителей толуола и *n*-гексана в соотношении 1:1 кристаллы в конце опыта находились только на дне раствора и отличались низким качеством.

Наибольший кристалл *para*-терфенила длиной $L = 26$ мм и толщиной $H = 110 \pm 5$ мкм удалось вырастить из раствора в толуоле в течение 7 суток в насыщенных парах изопропанола (таблица 3.10, рисунок 3.41, а). На рисунке 3.41, б представлен другой кристалл из этого же опыта в форме параллелограмма с внутренними углами $P = 69 \pm 1^\circ$ и $Q = 111 \pm 1^\circ$. Отметим, что для плоских кристаллов данного вещества, особенно для маленьких образцов размеров $L \ll 1$ мм, типичной формой является параллелограмм.

На рисунке 3.41, в представлен наибольший плоский кристалл, полученный в опыте с применением смеси растворителей бензола и бензинового спирта в равных пропорциях. Кристаллы, выращенные в данных условиях, в целом характеризовались большей толщиной, чем в полученные в остальных опытах. Оптические микроизображения угловых фрагментов данного кристалла в скрещенных поляризаторах в проходящих и отраженных

лучах представлены на рисунке 3.41, г и д соответственно. На поверхности некоторых кристаллов сантиметрового масштаба, сформированных в растворе из смеси бензола и бензилового спирта, была отмечена особенность – наличие системы наростов высотой до 2 мкм в виде крестообразных дендритов, которые четко проявляются при конфокальном режиме съемки (рисунок 3.41, е), наросты имеют вытянутую форму.

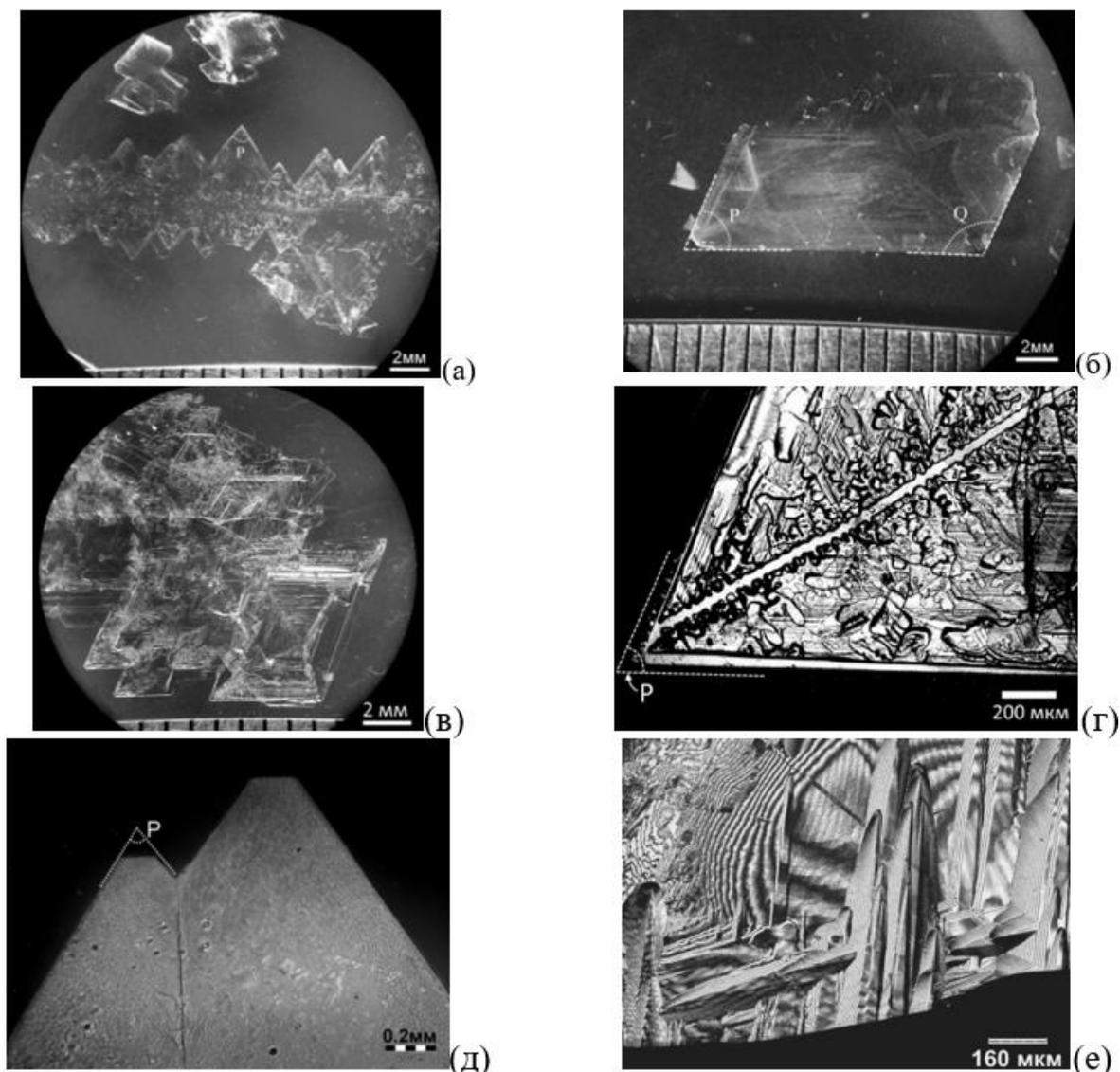


Рисунок 3.41 - Плоские кристаллы ЗР, выращенные методом «растворитель - осадитель»: а, б, в – изображения крупных кристаллов; г - изображение углового фрагмента кристалла в проходящих лучах и скрещенных поляризаторах; д - изображение углового фрагмента кристалла в отраженных лучах и скрещенных поляризаторах; е – конфокальное изображение поверхности кристалла с системой дендритных наростов

Растворимость *пара*-кватерфенила в толуоле при 20 °С была уточнена методом сравнения оптических плотностей растворов в работе [A2]: $C_0 = 0.21$ г/л, что хорошо согласуется с литературными данными [54].

В приближении регулярных растворов для 4Р проведен анализ растворимости в широком температурном интервале. На основе уравнения Скэтчарда – Гильдебрандта была рассчитана кривая растворимости в толуоле в приближении регулярных растворов (рисунок 3.42). Для построения кривой использовано значение параметра $A = 5.82 \text{ МДж/м}^3$ в (2.4) и определенное $C_0 = 0.21 \text{ г/л}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Пунктирная кривая на рисунке 3.42 – растворимость в приближении идеального раствора, которая, как видно, значительно отклоняется от построенной зависимости. В сравнении с тетраценом (рисунок 3.4, б), так же содержащим четыре сопряженных ароматических кольца, растворимость *para*-кватерфенила в толуоле при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ более, чем 2 раза ниже.

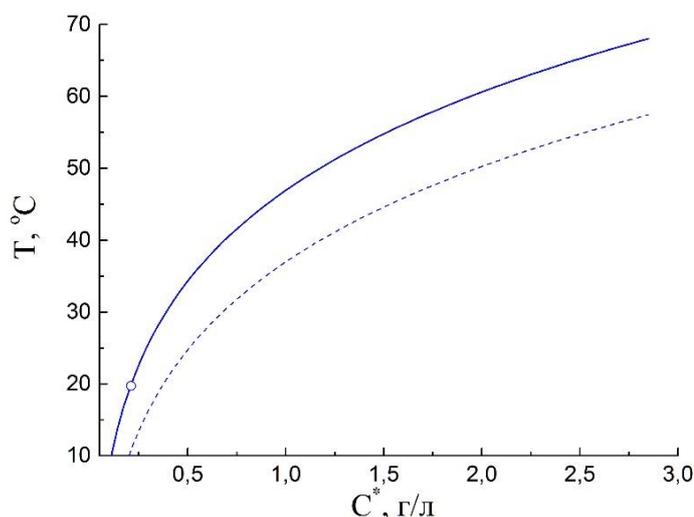


Рисунок 3.42 - Кривая растворимости 4Р (сплошная линия), рассчитанная в приближении регулярных растворов (полая точка на кривой – экспериментальное значение); пунктирная кривая – растворимость в идеальном растворе

Результаты исследования особенностей роста кристаллов *para*-кватерфенила из растворов также были представлены в работе [A2]. Характеристики роста кристаллов данного соединения приведены в таблице 3.11. На рисунке 3.43, а представлена фотография группы кристаллов на покровном стекле под УФ освещением, выращенных из раствора толуола с использованием осадителя – изопропанола в течение 25 суток. Монокристаллические пленки, достигающие наибольших размеров L_{max} в ходе роста на границе раздела фаз, характеризуются высокой анизотропией: их толщина $H_{max} \sim 10^{-3} \div 10^{-4} L_{max}$. Как правило, данные пленки обладают гладкой

поверхностью с наличием областей с шероховатостью на уровне нескольких мономолекулярных слоев (рисунок 3.43, б). Наиболее толстые монокристаллические пластины 4Р имеют более грубую поверхность, характеризуемую наличием сростков, макроступеней роста и дислокационных холмиков. Характерное соотношение толщины и длины таких кристаллов $\zeta = H_{max}/L_{max} \sim 10^{-2}$ (таблица 3.11).

Таблица 3.11. Характеристики роста кристаллов 4Р из растворов

Растворитель	Осадитель	C_n , г/л	T , сутки	L_{max} , мм	H_{max} , мкм	П	$\zeta \times 10^4$
толуол	изопропанол	0.17	20	5	5	1	1 ÷ 10
толуол	изопропанол	0.17	25	8	50	0	62
толуол	бутанол-1	0.16	5	1.5	25	1	170
толуол	<i>медленное охлажд.</i>	1.0	14	3.5	70	0	200

Примечание. C_n – начальная концентрация раствора; T – период роста; L_m , H_m – соответственно максимальная длина и толщина кристаллов в опыте; П – область роста (1 – граница раздела жидкость – воздух, 0 – на дне).

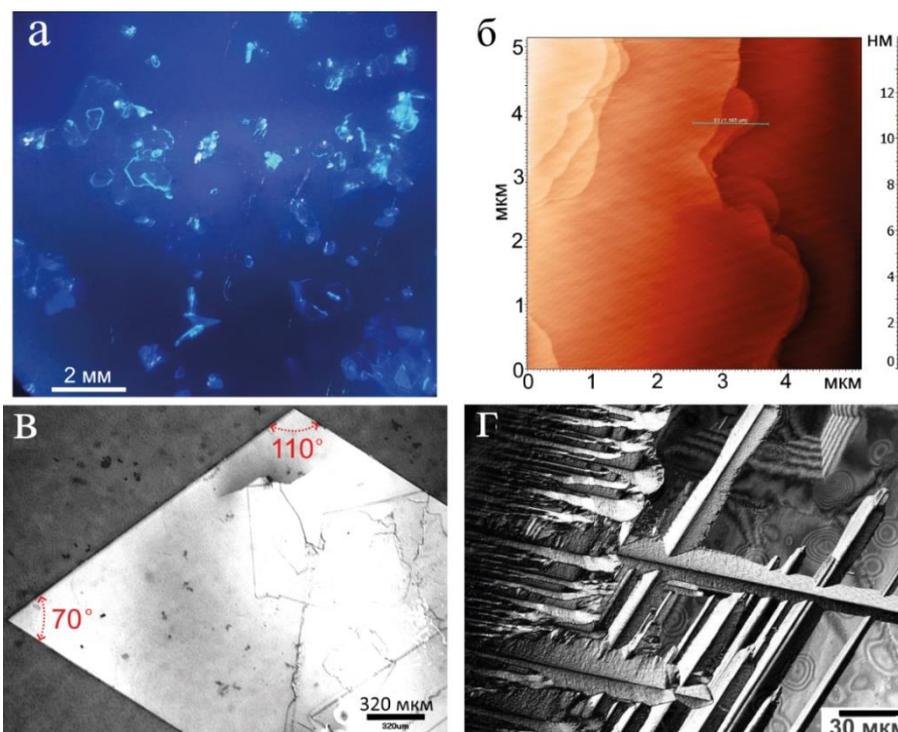


Рисунок 3.43 - Кристаллы 4Р: а – группа кристаллов под УФ освещением, выращенных методом «растворитель-осадитель»; б – АСМ-топограмма развитой поверхности кристалла выращенного на границе раздела фаз; в - оптическое микроизображение (в отраженных лучах) кристалла, выращенного методом медленного охлаждения нагретого раствора; г – дендритные наросты на поверхности кристалла выращенного на дне (конфокальный режим)

При выращивании кристаллов методом медленного охлаждения раствора от 60 до 25 °С со скоростью 0.1 °С /ч за (таблица 3.11) на дне ростового сосуда были выращены кристаллы длиной до 5 мм (рисунок 3.43, в). Кристалл в виде пластины толщиной около 70 мкм, имеет форму параллелограмма длиной 3.5 мм по наибольшей диагонали с внутренними углами 70 и 110 градусов (рисунок 3.43, в).

На поверхности некоторых кристаллов 4Р, сформированных на дне раствора, наблюдается наличие сети крестовидных дендритных наростов высотой несколько микрометров (рисунок 3.43, г). Наросты, как и в случае кристаллов 3Р, имеют вытянутую линейную форму.

Были исследованы особенности зарождения и роста кристаллов *пара*-кватерфенила из капель раствора на стеклянных подложках при изотермическом испарении растворителя при комнатной температуре в условиях частично закрытой капли [А7].

Исследование процессов кристаллизации и направленного роста кристаллических пленок органических полупроводниковых люминофоров на подложках представляет большой интерес для органической электроники и фотоники. Помимо прочего, в таких исследованиях 4Р также рассматривается и как модельный объект для изучения особенностей кристаллизации из растворов линейных сопряженных молекул с гибкой конформационной структурой.

При высыхании на стеклянных подложках капель раствора 4Р в толуоле при комнатной температуре наблюдается формирование осажденных кристаллических структур типа «кофейных колец», соответствующих контуру скачкообразно сжимающейся капли [260]. При этом кольцевая структура по периметру капли формируется при закреплении (пиннинге) контактной линии на подложке и практически не формируется при ее перемещении. В качестве примера на рисунке 3.44, а представлено конфокальное микроизображение участка осушенной поверхности подложки с двумя контурами (стрелками указано направление движения капли), сформированными из мелкодисперсного кристаллического осадка и кристаллических пленок длиной несколько сот

микрометров и толщиной 30-50 нм (рисунок 3.44, б). В редких случаях наблюдается образование крупных монокристаллических пленок длиной до 3 мм (рисунок 3.44, в), которые из-за чрезвычайно низкой толщины хорошо различимы только в отраженных лучах в условиях фазового контраста при использовании DIC-призмы Номарского. Для структуры таких пленок характерно наличие пустых ячеек размером в несколько микрометров (рисунок 3.44, г).

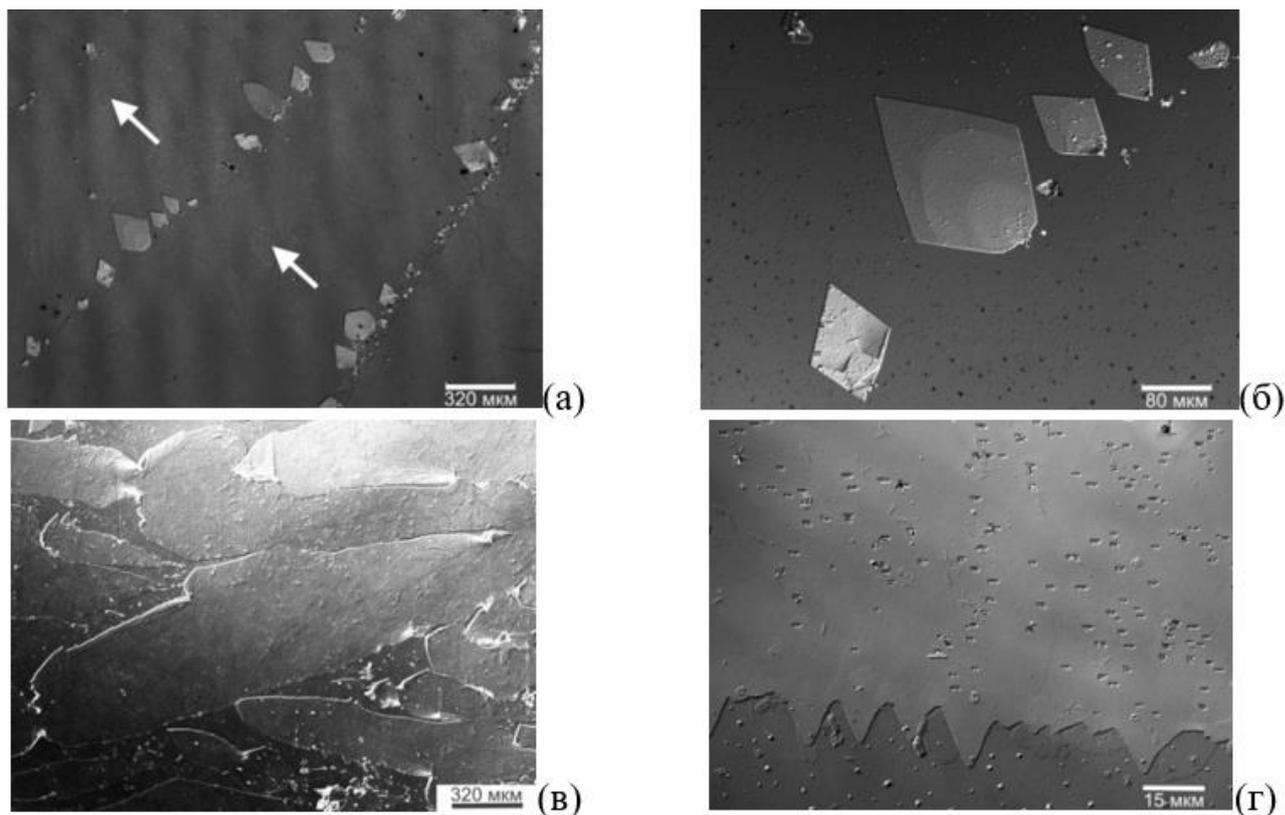


Рисунок 3.44 - Конфокальные микроизображения кристаллических пленок *пара*-кватерфенила на стеклянных подложках: (а) – кристаллические пленки, сгруппированные в виде кольцевых структур; (б) – увеличенное изображение кристаллических пленок на рисунке (а); (в) – конфокальное изображение в условиях фазового контраста ультратонких кристаллических пленок; (г) – увеличенное конфокальное изображение края пленки на рисунке (в)

Поверхностная микро-морфология и толщина ультратонких кристаллических пленок 4Р (рисунок 3.44, в и г) была исследована методом атомно-силовой микроскопии. На рисунке 3.45, а представлена АСМ-топограмма участка пленки со скоплением полых ячеек (темные пятна). Как видно из приведенного справа на данном рисунке профиля поперечного сечения выделенной на АСМ-топограмме ячейки, толщина пленки на данном

участке составляет около 10 нм. На рисунке 3.45, б приведена АСМ-топограмма края кристаллической пленки, толщина которой 18 нм.

Согласно структурным данным (таблица 1.7, рисунок 1.10), кристаллические пленки 4Р ориентированы параллельно плоскости (001). Толщина монослоев в данной ориентации $h_{001} \approx 1,8$ нм. Таким образом, толщина кристаллических пленок на рисунке 3.45, а и б составляет около 5 и 10 монослоев соответственно.

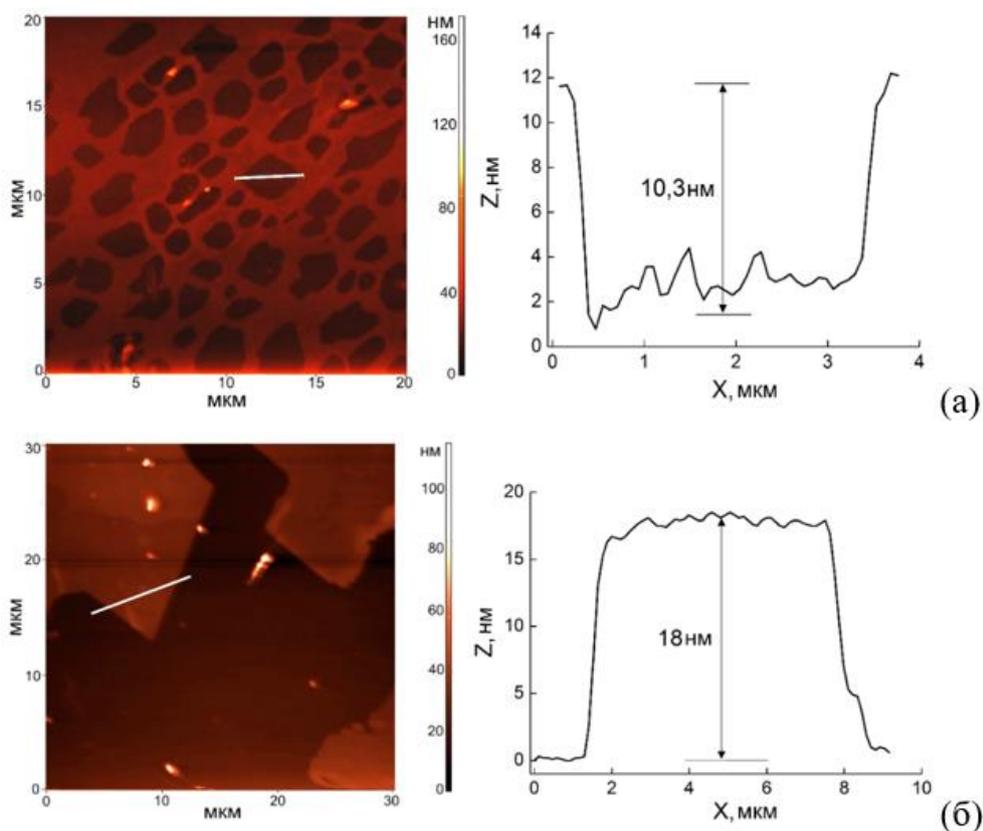


Рисунок 3.45 - Атомно-силовые топограммы поверхности кристаллических пленок *пара*-кватерфенила с наличием пустот (а) и краевой области (б) с соответствующими им профилями толщины вдоль выделенных на изображениях отрезков

Для определения условий, способствующих формированию крупных монокристаллических пленок 4Р при высыхании капли раствора на подложке, проведены систематические ростовые исследования при различных температурах отжига образцов. Полученные данные о росте кристаллов из капель раствора толуола выявили значительное влияние температурного фактора на характер их осаждения и средние размеры (рисунок 3.46). Рассмотрим серию люминесцентных микроизображений поверхности стеклянных подложек после высыхания капель раствора толуола при

различных температурах. При температуре 25 °С (рисунок 3.46, а) на всей площади пятна капли выпадает обильный мелкокристаллический осадок, формирующий слабовыраженные кольцевые структуры по границам капли в периоды стояния (пиннинга) ее контактной линии.

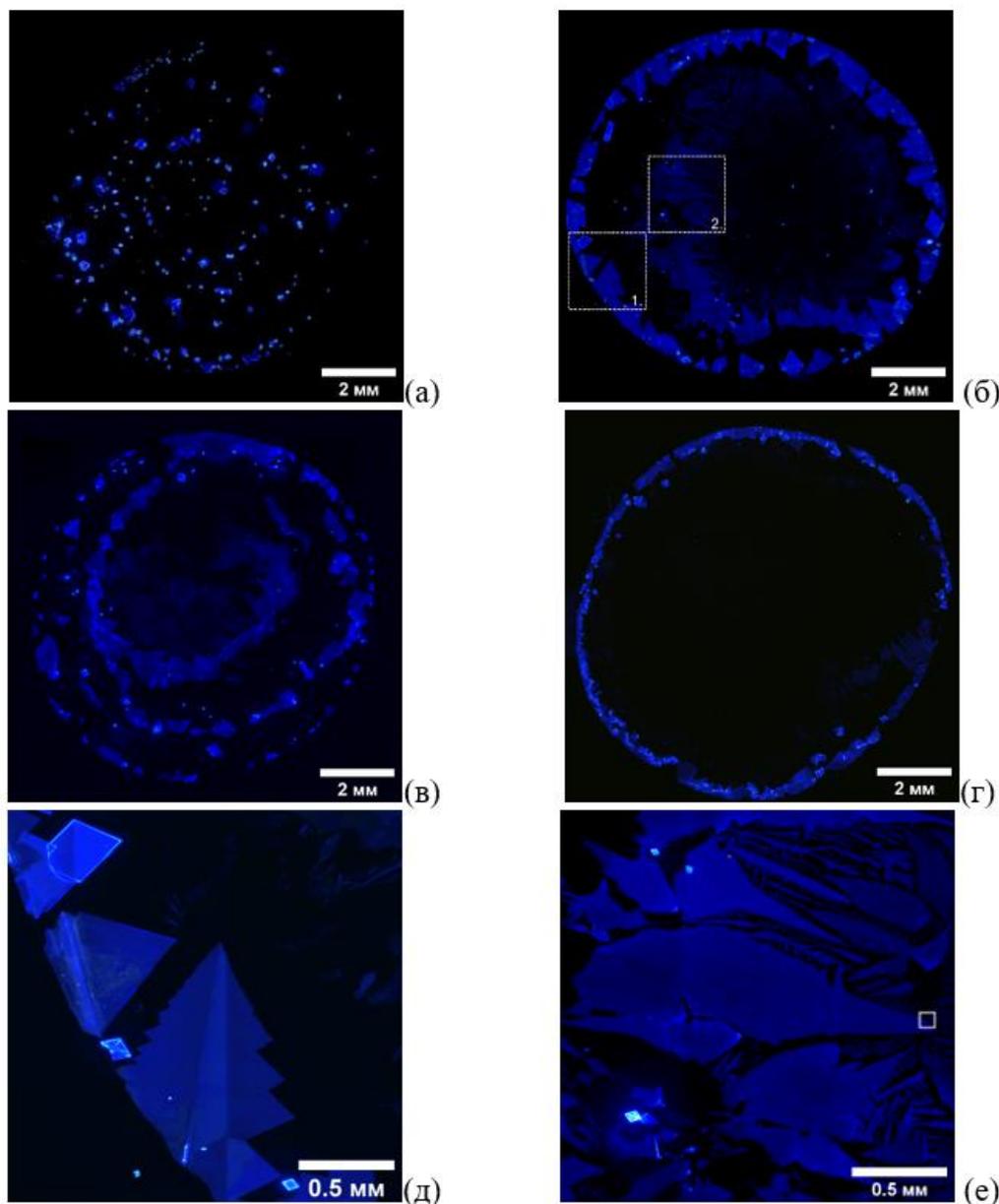


Рисунок 3.46 - Люминесцентные микроизображения кристаллических пленок, сформированных в результате высыхания капель растворов 4P в толуоле при 25°С (а), 35°С (б), 45°С (в) и 55°С (г); увеличенные люминесцентные микроизображения кристаллических пленок 4P на периферии (д) и внутри (е) пятна осушенной капли (35°С)

При температурах 35 °С (рисунок 3.46, б) и 45 °С (рисунок 3.46, в) средний размер кристаллов заметно увеличивается, а округлая форма пятна капли становится более четко выраженной. По характеру морфологии можно выделить два типа кристаллических пленок: 1 – сосредоточенные на внешнем

контуре пятна, более толстые (толщина до 2 мкм) с четкой боковой огранкой (рисунок 3.46, д); 2 – расположенные во внутренней области пятна капли более тонкие (до 100 нм) с округлой формой, вытянутые в направлении движения контактной линии капли (рисунок 3.46, е). Для второго типа пленок характерно наличие дендритных ответвлений (рисунок 3.46, е).

На рисунке 3.47, а представлена АСМ-топограмма края кристалла второго типа (белый квадрат на рисунке 3.46, е). Толщина пленки около 19 нм, что составляет 10-11 монослоев (рисунок 3.47, б). На подложке рядом с кристаллом второй категории присутствует сеть дендритов (рисунок 3.47, а) толщиной в 1-2 монослоя (верхний профиль сечения на рисунке 3.47, б, соответствующий отрезку 1 на рисунке 3.47, а).

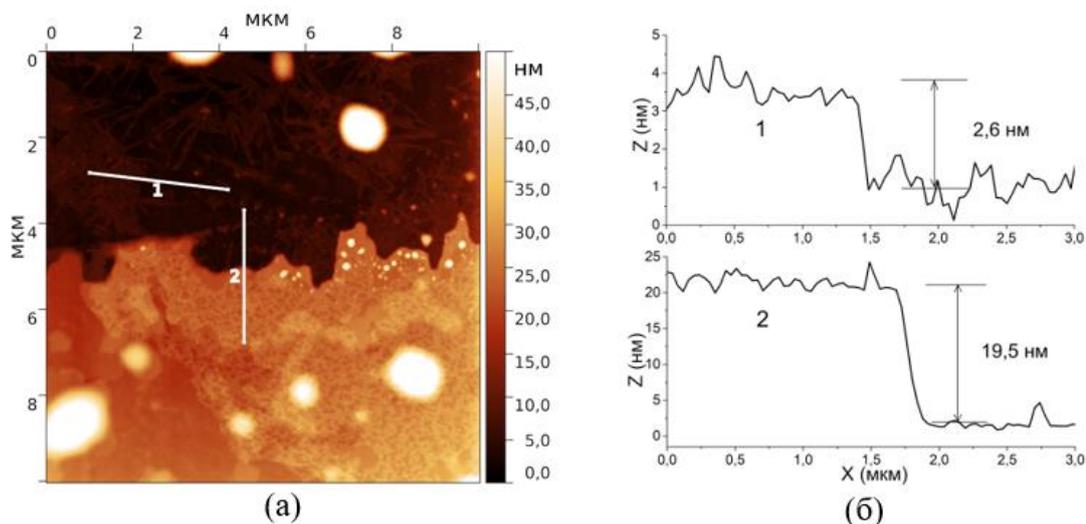


Рисунок 3.47 - а - Атомно-силовая топограмма выделенного на рисунке 3.46, е участка (белый квадрат); б - профили сечений вдоль отрезков 1 и 2 на изображении (а)

При 55 °С формирование кристаллов в основном происходит на периферии пятна капли, а во внутренней области концентрация кристаллического осадка незначительна, в результате чего на подложке наблюдается круглый кольцевой контур, сформированный из кристаллического осадка (рисунок 3.46, г). В данном случае средние размеры кристаллических пленок значительно меньше, чем для температур 35 и 45 °С. При 70 °С за счет быстрого испарения толуола выпадение кристаллического осадка происходило еще до того, как капля приняла равновесную форму после нанесения, из-за чего результаты оказались плохо воспроизводимыми.

Чтобы оценить влияние температуры на размеры кристаллических пленок, в каждом опыте было выделено по 5 наиболее крупных кристаллических пленок и определено среднее значение их площади. Построен график зависимости средней площади S наиболее крупных кристаллических пленок 4P, осажденных из капли раствора толуола на подложку, от температуры (рисунок 3.48). На зависимости $S = f(T)$ наблюдается максимум при 45°C .

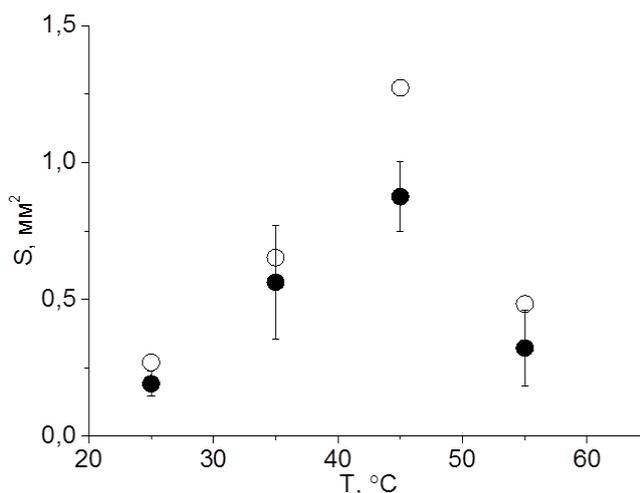
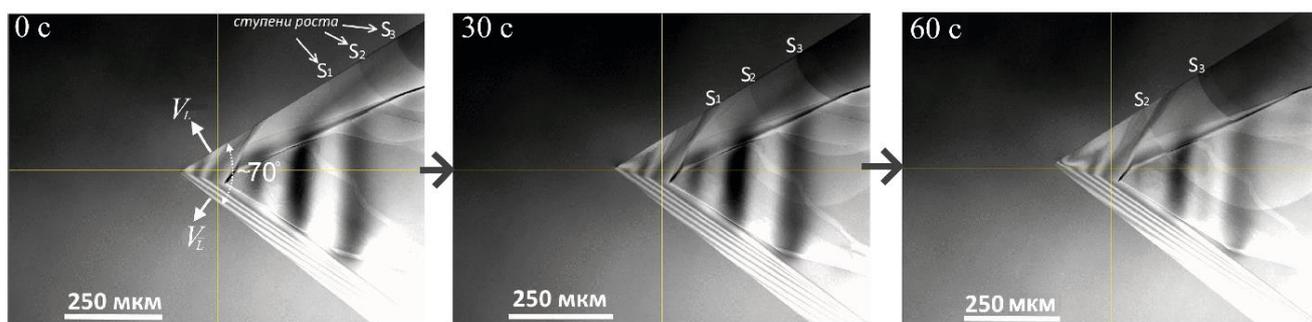
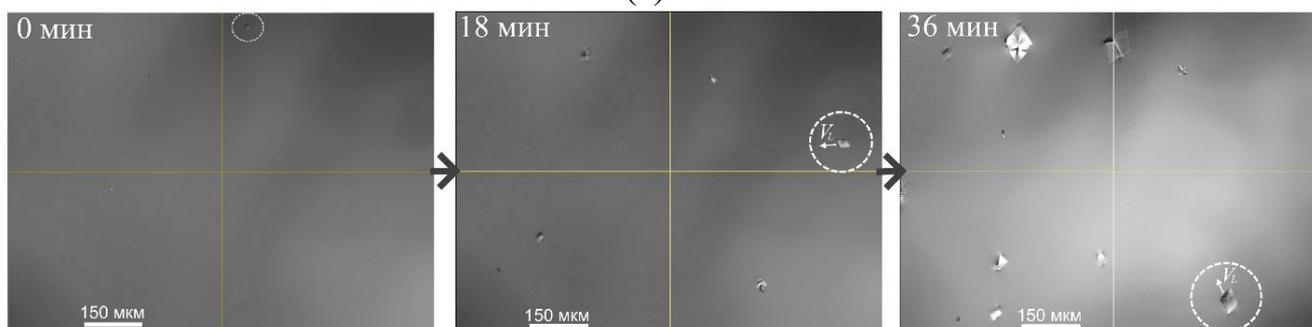


Рисунок 3.48 - Температурная зависимость средней (черные точки) и максимальной (полые точки) площади S наиболее крупных монокристаллических пленок 4P, выращенных на стеклянных подложках из капель раствора толуола

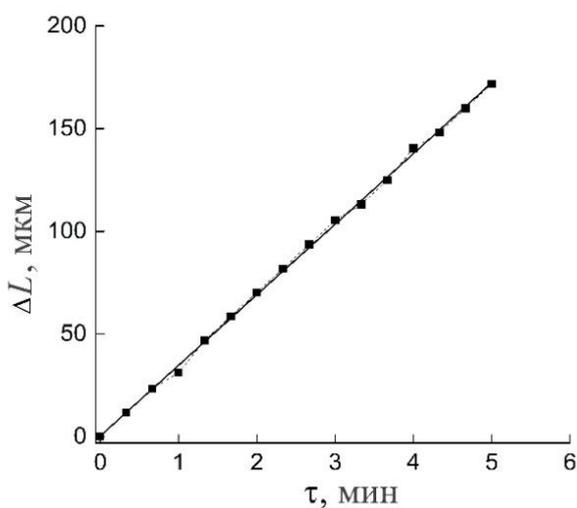
В связи с тем, что растворимость линейных олигофениленов с ростом числа сопряженных звеньев стремительно снижается по экспоненциальному закону (рисунок 1.6, а), скорость роста кристаллов из растворов при увеличении длины молекулы также существенно замедляется. Для иллюстрации этого на рисунке 3.49 представлены кадры из видеосъемки (Olympus LEXT OLS 3100) роста из капель растворов хлорбензола кристаллов 3P (а) и 4P (б) в одинаковых условиях (медленное изотермическое испарение растворителя с поверхности частично закрытой капли раствора при комнатной температуре). В поле зрения на кадрах рисунка 3.49, а угловой фрагмент кристалла 3P. На рисунке 3.49, б кристалл 4P в форме параллелограмма, плавающий на поверхности раствора, выделен белым пунктирным кругом. Время, отсчитываемое от первого кадра, указано в левом верхнем углу. На рисунке 3.49, в и г представлены временные зависимости приращения длины ΔL боковых граней кристалла 3P (в) и длины L стороны кристалла 4P (г) соответственно.



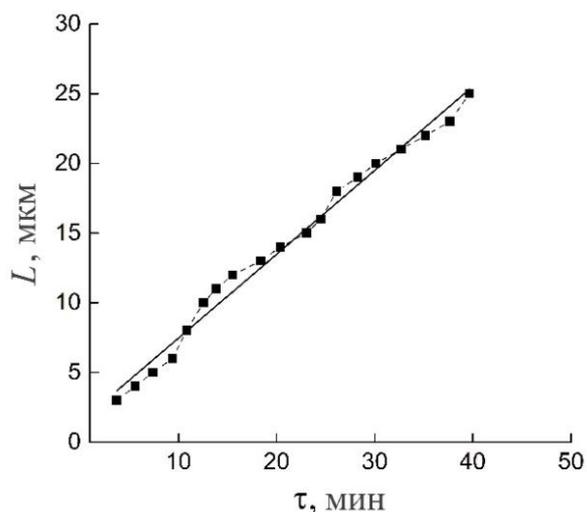
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.49 - Последовательный ряд изображений, характеризующих рост кристаллов *para*-терфенила (а) и *para*-кватерфенила (б) из капли раствора хлорбензола при 25°C (моменты времени указаны в левом верхнем углу изображений); графики зависимости величины удлинения грани кристалла ΔL для *para*-терфенила (в) и длины кристалла *para*-кватерфенила (г) от времени в процессе роста

Удлинение боковых граней кристалла 3P в течение выделенного временного интервала (60 с) происходит линейно со средней скоростью $V_L = 34.5 \pm 0.5$ мкм/мин (рисунок 3.49, в).

Рост кристалла 4P нормально боковым граням в рассматриваемом временном интервале происходит приблизительно по линейному закону с некоторыми осцилляциями относительно средней линии, связанными, по-

видимому, с колебательным характером динамики высыхающей капли раствора. В данном случае средняя скорость нормального роста боковых граней $V_L = 0.60$ мкм/мин, что почти в 60 раз ниже, чем для кристаллов *para*-терфенила в тех же условиях (за исключением концентрации раствора). При этом отметим, что концентрация насыщенного раствора 4Р почти в 50 раз ниже, чем для 3Р.

Использование DIC-призмы Номарского в режиме съемки позволило также наблюдать в режиме реального времени ростовую активность на верхней грани кристалла 3Р (рисунок 3.49, а). На верхней грани кристалла отмечены макроступени роста S_1 , S_2 и S_3 , тангенциальное движение которых по поверхности кристалла в наблюдаемом интервале времени происходит со средней скоростью $v_\tau = 240$ мкм/мин, т. е. более чем в 7 раз превышающей нормальную скорость роста боковых граней.

Используя полученные в ходе *in situ* исследования ростовые характеристики кристалла 3Р (рисунок 3.49, а,в), проведем оценку нормальной скорости роста развитой грани (001), а также диапазона высоты h макроступеней на ней. Для анализа учтем, что показатель анизотропии роста ζ из растворов кристаллов 3Р, определяемый как отношение толщины кристалла H к его длине L или скоростей роста в плоскости (001) - V_L и нормально к ней - V_H , судя по проведенной серии ростовых экспериментов (табл. 3.10), находится в диапазоне:

$$\zeta = \frac{H}{L} = \frac{V_H}{V_L} = 10^{-3} \div 10^{-2}.$$

Нормальную скорость роста грани (001) кристалла 3Р определим с помощью выражения

$$V_H \approx h \cdot v_\tau / \Lambda, \quad (3.6)$$

где $\Lambda \approx 100$ мкм – расстояние между последовательными ступенями роста ($\{S_i\}$, рисунок 3.49, а) [232]. Представим высоту макроступени роста в виде $h = h_{001} \cdot N_{001}$, где $h_{001} = 1.36$ нм [207] – высота элементарной ступени или монослоя, N_{001} – количество монослоев, составляющих высоту макроступени. Тогда

$$N_{001} = \frac{\zeta \cdot \Lambda \cdot V_L}{h_{001} \cdot v_\tau} \quad (3.7)$$

Таким образом, для максимального значения $\zeta = 10^{-2}$ имеем $N_{001} = 105$ монослоев или $h = 144$ нм, а для минимального значения $\zeta = 10^{-3}$ – $N_{001} \approx 10$ монослоев или $h = 14.4$ нм. В рассматриваемом диапазоне коэффициента анизотропии роста скорость наращивания толщины кристаллов может изменяться в пределах от 34 до 340 нм/мин. Если высота ступени роста на поверхности развитой грани (001) кристалла 3Р будет соответствовать одному монослою ($N_{001} = 1$), то оценка показателя анизотропии роста, выполненная с помощью (3.7), даст значение $\zeta \sim 10^{-4}$.

Результаты исследования особенностей роста кристаллов *пара*-квинкифенила из растворов представлены в [А5]. Данное соединение в нормальных условиях имеет растворимость менее 0.1 г/л, что существенно затрудняет получение кристаллов сантиметрового масштаба. Для достижения удовлетворительной растворимости соединения, позволяющей выращивать кристаллы требуемого размера, необходимо нагревать раствор значительно выше комнатной температуры. В связи с этим был применен метод медленного изохорного охлаждения предварительно нагретого раствора. В качестве растворителя был использован хлорбензол с температурой кипения 130°C. Предварительно раствор олигомера с начальной концентрацией 0.4 г/л готовили в стеклянной виае объемом 20 мл в течение 2 часов при температуре 50÷60°C в ультразвуковой ванне РСВ-2835-05. В результате все вещество полностью не растворялось, но при этом было мелко диспергировано. Затем раствор прогревали до 120 °С и выдерживали в течение двух часов, пока кристаллический осадок на дне ростового сосуда полностью не растворялся. После этого стеклянный сосуд с раствором 5Р медленно остывал внутри ростовой печи со скоростью 0.1 °С/ч в течение 30 суток. Было проведено несколько ростовых экспериментов, в результате которых на дне ростового сосуда были обнаружены кристаллические пленки 5Р сантиметрового

масштаба. Размеры наиболее крупных образцов кристаллов были ограничены диаметром вials 22 мм (рисунок 3.50).



Рисунок 3.50 - Кристаллические пленки 5P на дне стеклянного сосуда с раствором хлорбензола после ростового цикла (УФ освещение)

Увеличенные изображения кристаллов 5P и особенности морфологии их поверхности представлены на рисунке 3.51. На рисунке 3.51, а представлен ряд крупных сростков кристаллов при УФ освещении. Отдельные монокристаллы имели форму параллелограмма с внутренними углами $\approx 69,5^\circ$ и $\approx 110,5^\circ$ (рисунок 3.51, б, в). Получено оптическое микроизображение в проходящих лучах при скрещенных поляризаторах монокристаллической пленки длиной 435 мкм и толщиной около 6.5 мкм, демонстрирующее однородную и гладкую поверхность пленки (рисунок 3.51, б). На некоторых монокристаллах наблюдались ярко выраженных дислокационные ростовые холмики. Такой кристалл представлен на рисунках 3.51, в-д. Длина его наибольшей стороны 1.65 мм, средняя толщина около 120 мкм. На грани (001) этого кристалла наблюдаются холмики высотой до 9 мкм, в значительной степени вытянутые вдоль кристаллографических направлений роста (рисунок 3.51, г), которые иногда соседствуют с дендритными образованиями (рисунок 3.51, д).

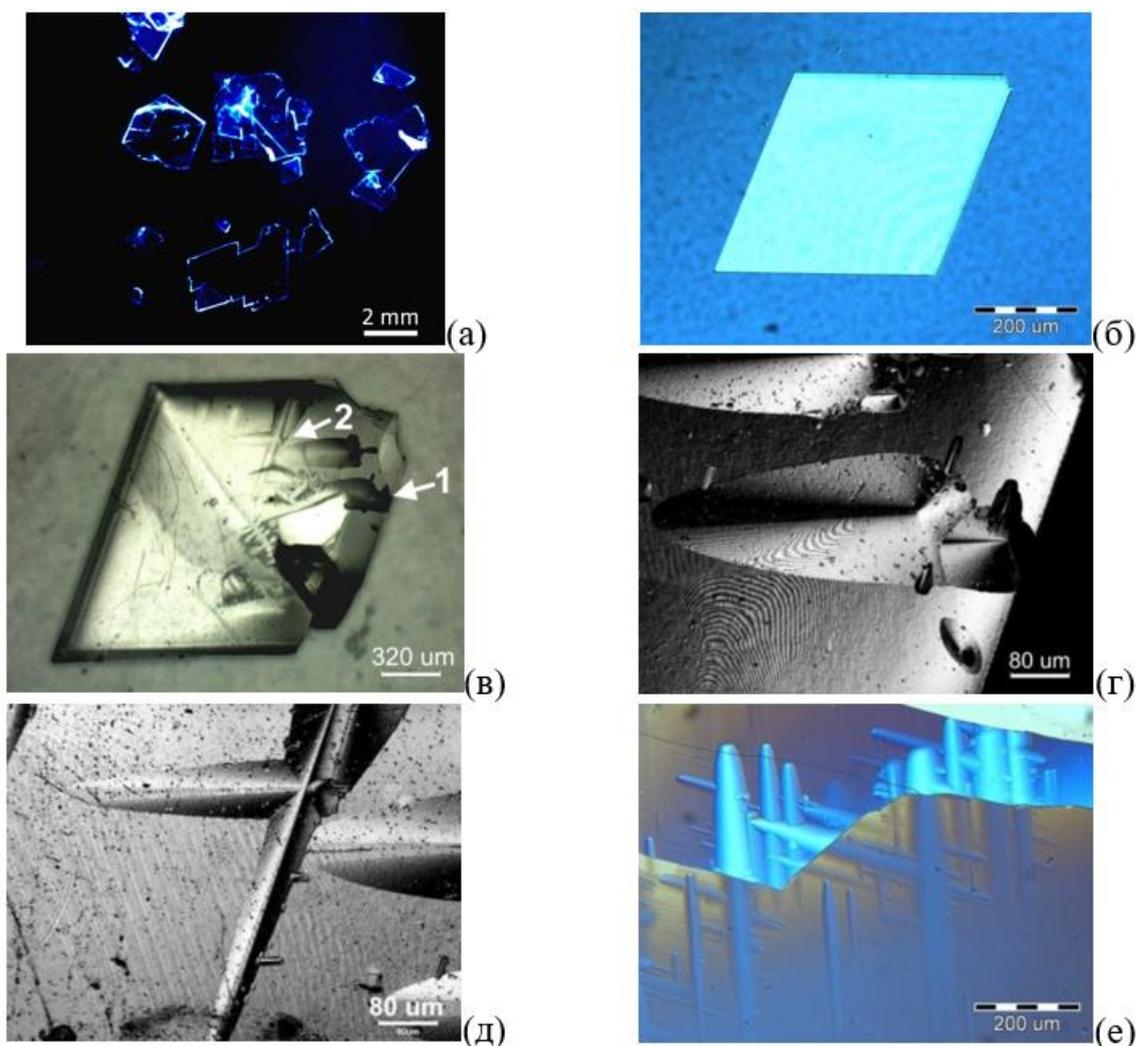


Рисунок 3.51 - Кристаллы *пара*-квинкифенила, выращенные из раствора: а - группа кристаллов под УФ освещением; б - оптическое микроизображение тонкого монокристалла в проходящем свете при скрещенных поляризаторах; в - оптическое микроизображение утолщенного монокристалла в отраженном свете; г, д - увеличенные конфокальные микроизображения участков кристалла, отмеченных стрелками «1» (г) и «2» (д) на изображении (в); е - оптическое микроизображение в отраженном свете (фазовый контраст) поверхности кристалла с сетью дендритных наростов

Как и для выращенных из растворов кристаллов 3Р (рисунок 3.41, е) и 4Р (рисунок 3.43, в), удлиненные крестовидные наросты на поверхности кристаллических пленок 5Р сантиметрового масштаба в некоторых случаях образуют разветвленную дендритную сеть (рисунок 3.51, е).

Проведен ряд опытов по выращиванию кристаллов 6Р из растворов 3ХБ методом медленного изохорического охлаждения. Растворы с концентрацией вещества 0.5 г/л сперва выдерживали в течение нескольких часов при температуре 170 °С пока мелкокристаллический осадок полностью не

растворился. Затем раствор охлаждали со скоростью $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. К сожалению, попытки вырастить кристаллы 6P размером более 1 мм пока не увенчались успехом из-за нестабильности растворов: при охлаждении до $120 \div 150^{\circ}\text{C}$ в объеме раствора наблюдалось массовое выпадение мелких кристаллов (рисунок 3.52, а).

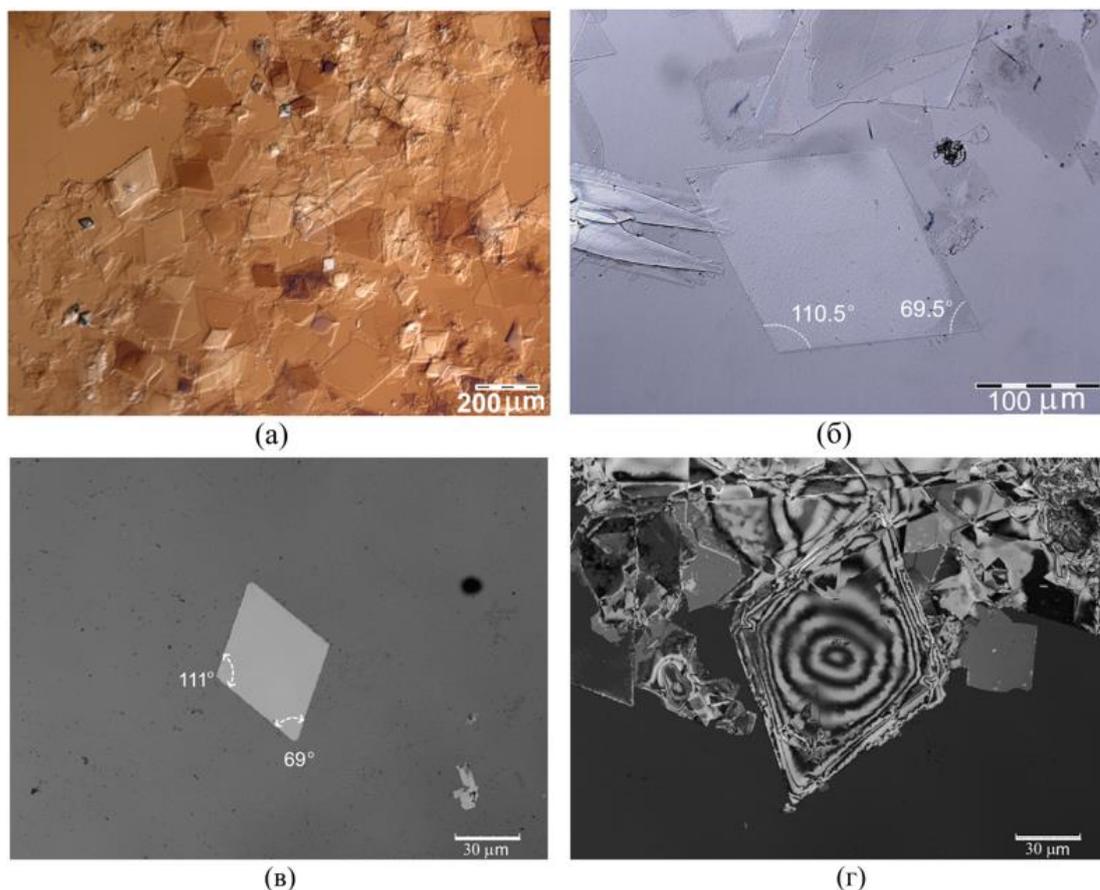


Рисунок 3.52 - Кристаллы *para*-сексифенила, выращенные из раствора: оптические изображения (в отраженных лучах) скопления кристаллов, извлеченных из объема раствора (а) и отдельного плоского кристалла (б); конфокальные изображения кристаллов толщиной 70 нм (в) и 1.1 мкм (г)

На рисунке 3.52 представлены кристаллы 6P, извлеченные из раствора на покровное стекло. Многие из них имеют форму параллелограмма с внутренними углами $\approx 69,5^{\circ}$ и $\approx 110,5^{\circ}$ (рисунок 3.52, б,в). Самые большие кристаллы имели длину $L = 200\text{ мкм}$. Мелкие плоские кристаллы с гладкой поверхностью (рисунок 3.52, б и в) были не толще 100 нм. Для них коэффициент анизотропии формы $\zeta = (H/L) \sim 10^{-4}$. На поверхности некоторых кристаллов наблюдались холмики роста (рисунок 3.52, г). Толщина таких кристаллов достигала 1-2 мкм, а их коэффициент анизотропии формы $\zeta \sim 10^{-2}$.

3.2.3. Выращивание кристаллов методом ПФТ в градиентном температурном поле

Сведения по выращиванию наиболее крупных образцов кристаллов линейных олигофениленов в условиях градиентного температурного поля (за исключением дифенила) представлены в таблице 3.12.

В ряду линейных олигофениленов получение кристаллов дифенила сантиметрового масштаба наиболее легко осуществимо. Рост кристаллов данного вещества может происходить естественным образом при комнатной температуре внутри герметичной емкости за счет возгонки из поликристаллического порошка и последующего осаждения на боковых стенках и крышке сосуда. Например, на рисунке 3.53, а приведены образцы монокристаллов дифенила, сформированных при 0°C в течение примерно одного месяца на стенках сосуда с хранящимся в нем веществом. Кристаллы имеют огранку, достигают в длину 5 мм и 1 мм по толщине. На открытом воздухе кристаллы 2P достаточно быстро испаряются. При более высокой температуре кристаллы дифенила аналогичного размера формируются быстрее. Например, при возгонке вещества внутри стеклянной вials, термостатированной при 45 °C кристаллические пластинки толщиной до 200 мкм и в длину соизмеримые с диаметром вials (22 мм) вырастают в течение суток (рисунок 3.53, б).

Таблица 3.12 - Параметры роста кристаллов линейных олигофениленов в условиях ПФТ в градиентном температурном поле: T_s – температура источника вещества, τ – период роста, L_m и H_m – длина и толщина соответственно наиболее крупного кристалла в опыте, V_L – средняя линейная скорость роста наиболее крупного в опыте кристалла ($V_L=L_m/\tau$), ζ – коэффициент анизотропии роста кристаллов ($\zeta = H_m/L_m$), α – критерий Джексона

nP	T_s , К	τ , ч	L_m , мм	H_m , мкм	V_L , мкм/ч	$\zeta \times 10^4$	α	θ_s , град
2P	318	48	22	205	458	92	29	76
3P	438	22	18	43	818	24	32	79
4P	523	48	10	20	208	20	37	81
5P	583	64	8	15	125	19	44	84
6P	618	144	3	8	21	26	50	-

Примечание. θ_s - краевой угол смачивания поверхности пленки водой при 22°C.

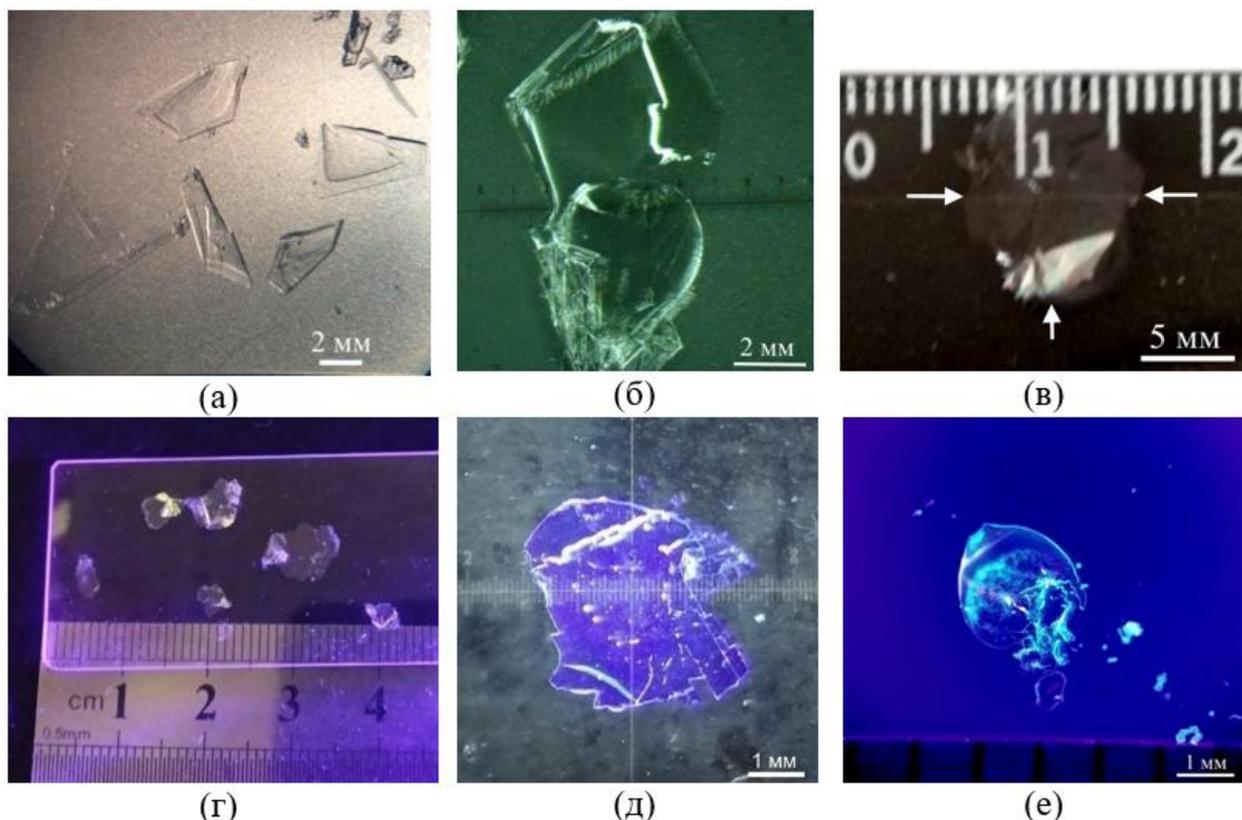


Рисунок 3.53 - Кристаллы линейных олигофениленов, выращенные из пара: а - кристаллы дифенила, образованные при 0°C; б - кристаллическая пленка дифенила, сформированная при 45°C; в - кристаллическая пленка 3P, г - кристаллические пленки 4P под УФ освещением, д – кристаллическая пленка 5P, ламинированная на пластиковую подложку; е - кристаллы 6P под УФ освещением

Кристаллические пленки 3P, 4P, 5P и 6P, выращенные методом ПФТ в градиентном тепловом поле, изогнуты и имеют округлую боковую поверхность. (рисунок 3.53, в-е) С ростом числа фенильных колец в структуре молекулы существенно возрастает ресурсоемкость кристаллизационного процесса для получения кристаллов сантиметрового масштаба, а размеры монокристаллических пленок, которые удается вырастить методом ПФТ, уменьшаются (таблица 3.12). Кристаллы линейных олигофениленов прозрачные. При УФ освещении кристаллы 4P, 5P и 6P хорошо люминесцируют (особенно 5P и 6P) в синем диапазоне спектра (рисунок 3.53, д,е). Коэффициент анизотропии роста ζ кристаллических пленок находится в интервале значений $10^{-3} \div 10^{-4}$ (таблица 3.12).

В таблице 3.12 приведены оценочные значения критерия Джексона $\alpha = \Delta H_s/RT$ (ΔH_s – молярная энтальпия сублимации (таблица 1.2, рисунок 1.6, б), R

– универсальная газовая постоянная, $T \sim T_s$), который характеризует качество поверхности растущих граней [232]. В условиях роста из пара в градиентном температурном поле для исследуемых олигофениленов, также, как и для аценов (таблица 3.6), значения параметра $\alpha \gg 2$, что говорит об исключительно послойном характере роста кристаллов в условиях ПФТ.

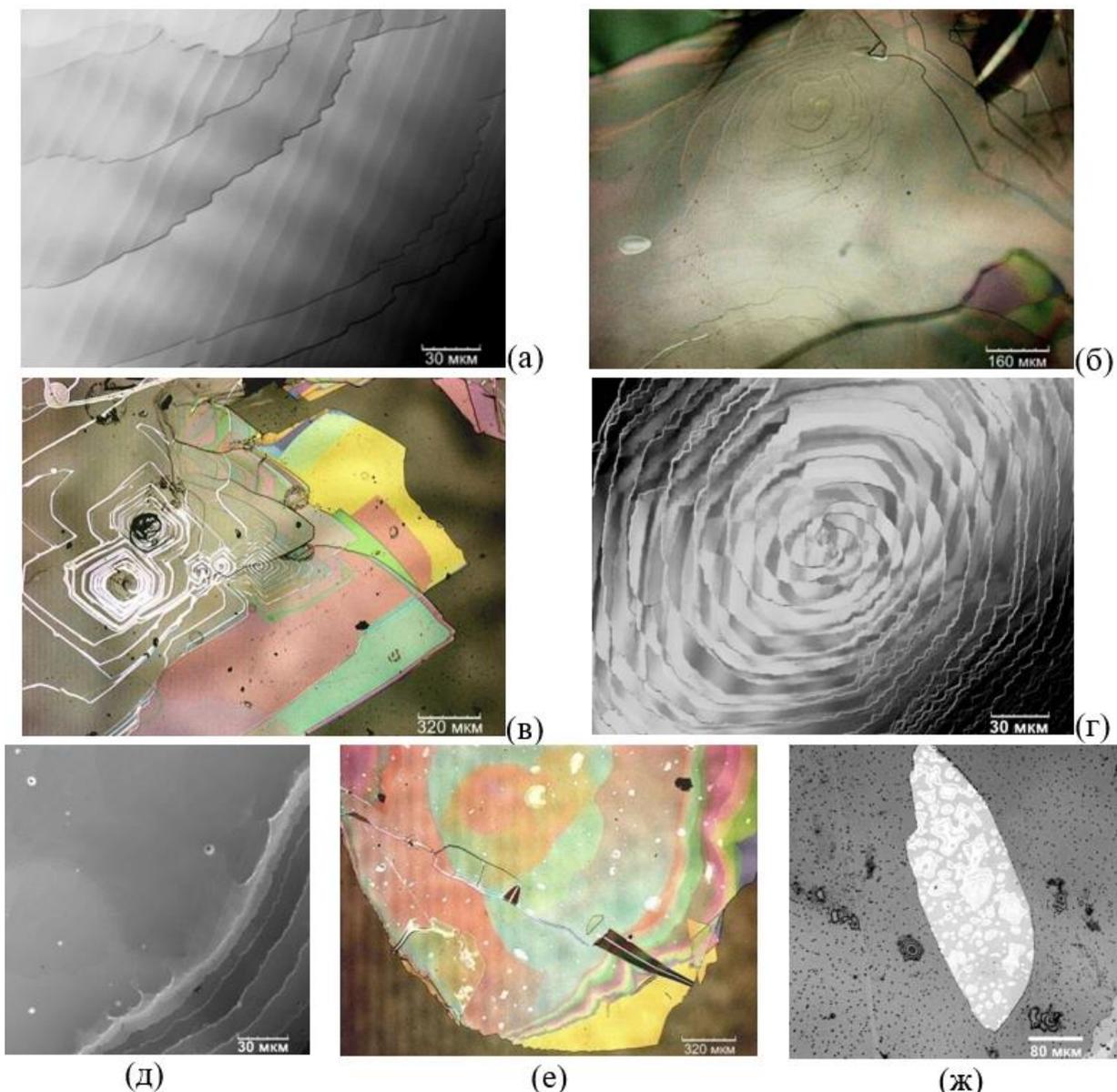


Рисунок 3.54 - Микроизображения поверхности кристаллических пленок линейных олигофениленов: а – макроступени роста на поверхности пленки 2Р (конфокальный режим); б – дислокационная спираль на поверхности кристалла 3Р; в – скопление дислокационных спиралей на поверхности пленки 4Р; г – дислокационная спираль на поверхности пленки 5Р (конфокальный режим); д - макроступени роста на поверхности кристалла 5Р (конфокальный режим); е – кристалл 5Р; ж - кристалл 6Р (конфокальный режим)

Макроступени роста на грани (001) пленок наблюдаются практически у всех кристаллов (рисунок 3.54, а, д). Нередко можно наблюдать несколько,

пересекающихся друг с другом дислокационных ростовых спиралей (рисунок 3.54, б,в). На рисунке 3.54, г представлено конфокальное изображение участка поверхности кристалла 5P со спиралью роста, высота ступени которой в среднем около 80 нм, а средняя ширина витка приблизительно 10 мкм.

Некоторые кристаллические пленки обладают гладкой поверхностью, благодаря чему хорошо слипаются (ламинируются) с гладкими диэлектрическими подложками на основе органических полимерных материалов (пластиковая чашка Петри) за счет электростатического взаимодействия (рисунок 3.54, е, ж). При исследовании электрических свойств данная особенность является благоприятным фактором для изготовления полевых транзисторов в конфигурации с нижним затвором.

3.2.4. Выращивание кристаллов методом ПФТ в двузонном температурном поле

Рост кристаллов *пара*-терфенила. Проведена серия экспериментов по выращиванию кристаллов 3P с использованием открытого источника вещества с навеской массой ~ 120 мг. В ходе опытов температура горячей зоны (T_1) была неизменна и составляла 433 К, а температуру холодной зоны (T_2) изменяли в интервале от 383 до 413 К с шагом в 10 К. Также были проведены эксперименты при температуре холодной зоны 433 и 443 К. Расход инертного газа (аргон) во всех опытах был 0.5 л/ч. Время роста во всех опытах было одинаковым – 15 ч.

Интенсивный рост кристаллов олигофениленов, как и аценов, наблюдался на границах смены теплового режима. За внешними пределами зон 1 и 2 (справа и слева) образовывались многочисленные сросшиеся между собой кристаллические пленки (рисунок 3.55).

При изменении разницы температур между зонами $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$ наблюдается смена характера осаждения кристаллов в промежуточной области между зонами 1 и 2. При $\Delta T_{1,2} = -10$ К кристаллы 3P не образуются в данной

области. С ростом $\Delta T_{1,2}$ происходит увеличение количества осаженных кристаллов между зонами (рост плотности центров роста). При более высоких перепадах температур между зонами граница начала осаждения кристаллов отодвигается вправо на 2-3 см (рисунок 3.55).



Рисунок 3.55 - Распределение кристаллов ЗР в ростовых трубках при выращивании в двузонном тепловом поле при разных значениях $\Delta T_{1,2}$ (К) ($T_1 = 433$ К)

Стоит отметить, что при увеличении $\Delta T_{1,2}$ изменяется как количество осаждаемых кристаллов между зонами, так и размер промежуточной области роста (рисунок 3.56). При $\Delta T_{1,2} \approx 0$ образуются индивидуальные кристаллы в непосредственной близости от источника вещества (рисунок 3.56, а). При $\Delta T_{1,2} = 20$ К область роста кристаллов около 1 см в длину (рисунок 3.56, б). Кристаллы пластинчатой формы по окончании эксперимента в данной области не наблюдались. При $\Delta T_{1,2} = 30$ К (рисунок 3.56, в) зона роста увеличилась до 5 см в длину и несколько сдвинулась в сторону холодной зоны. Количество кристаллов увеличилось, и наблюдалось формирование неограниченных кристаллов пластинчатой формы длиной до 8 мм. При больших значениях $\Delta T_{1,2}$, 40 и 50 К, вся область осаждения покрыта поликристаллическим слоем пара-терфенила (рисунок 3.56, г). Длина области интенсивного осаждения для $\Delta T_{1,2} = 40$ К составляла 3 см, для $\Delta T_{1,2} = 50$ К – 6 см. Кристаллы в форме пленок при таких условиях не формировались.

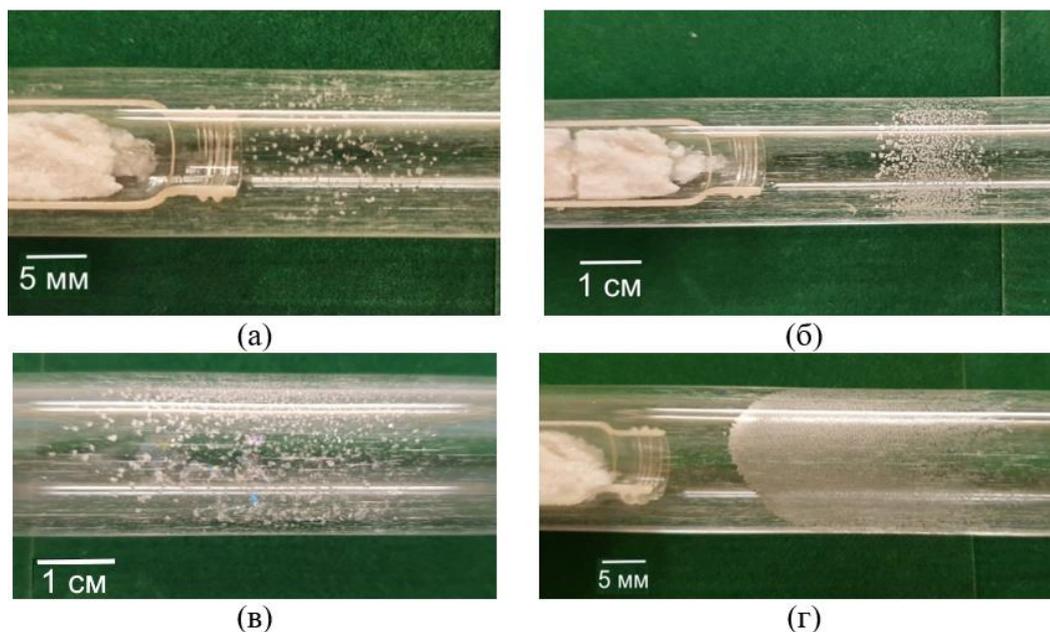


Рисунок 3.56 - Кристаллы 3Р, осажденные между зонами 1 и 2 при разных значениях $\Delta T_{1,2}$: 0 (а), 20 К (б), 30 К (в) и 40 К (г)

В ходе проведённых экспериментов не удалось получить крупные образцы индивидуальных кристаллов *para*-терфенила длиной 1 см и более. Тем не менее, установлено, что при малых значениях разницы температур $\Delta T_{1,2}$ между зонами достигаются наиболее благоприятные условия для формирования индивидуальных кристаллов.

Рост кристаллов *para*-кватерфенила. В опытах был использован открытый источник вещества с навеской массой ~ 80 мг. Температура зоны 1 (T_1) была неизменна и составляла 523 К, а температура зоны 2 (T_2) изменяли в интервале от 483 до 503 К с шагом в 10 К. Скорость потока инертного газа (аргон) во всех опытах была 0.5 л/ч, время роста 15 часов.

В проведенных опытах интенсивный рост кристаллов, как и для 3Р, наблюдался на границах смены теплового режима в промежутке между зонами и за внешними их пределами, т. е. в областях с резким градиентом температуры. Как видно из рисунка 3.57, при изменении разницы температур $\Delta T_{1,2}$ меняется картина осаждения кристаллов между зонами 1 и 2 аналогично тому, как ранее наблюдалось для 3Р: с ростом $\Delta T_{1,2}$ до 30 К происходит

увеличение количества осажденных свободно стоящих кристаллов между зонами и увеличение протяжности области их осаждения.

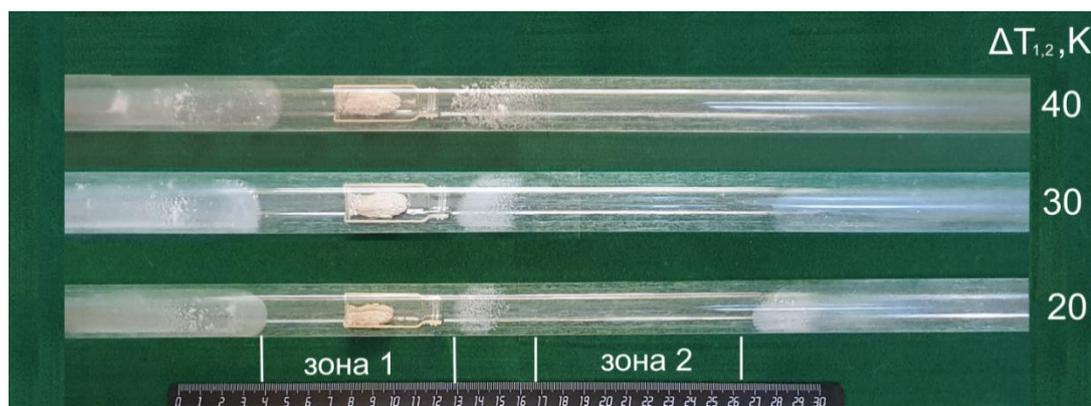


Рисунок 3.57 – Ростовая кварцевая труба с осажденными кристаллами 4Р после экспериментов в двухзонной установке при различных значениях $\Delta T_{1,2}$ ($T_1 = 523$ К)

Во всех опытах формировались мелкие кристаллы с сильной адгезией к поверхности кварцевой трубы (рисунок 3.58). При возрастании $\Delta T_{1,2}$ от 20 до 40 К размеры осажденных кристаллов заметно увеличивались, а область их осаждения между зонами 1 и 2 расширяется (рисунок 3.58). Рост отдельно стоящих кристаллов в форме пленок между зонами при данных условиях не наблюдался.

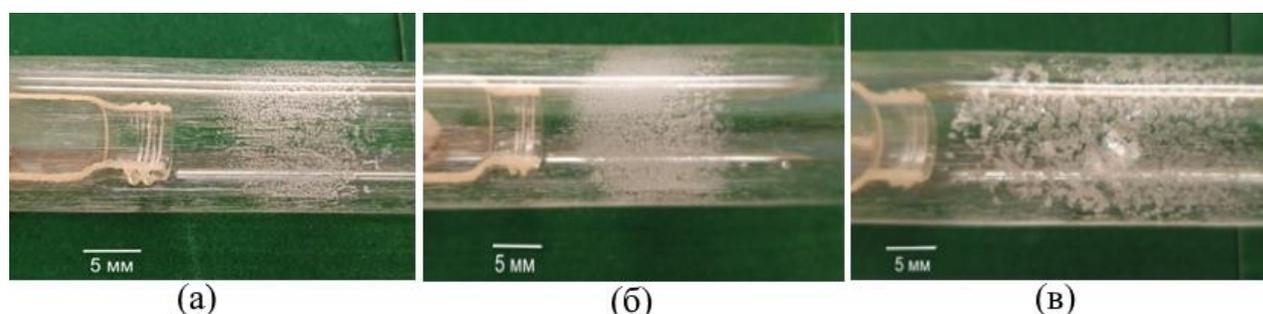


Рисунок 3.58 - Область осаждения кристаллов 4Р между зонами 1 и 2 при различных значениях $\Delta T_{1,2}$: 20 К (а), 30 К (б) и 40 К (в)

Рост кристаллов *пара*-квинкифенила. В экспериментах по росту в двухзонном температурном поле был использован открытый источник вещества с массой навески ~ 80 мг. В ходе опытов температура зоны 1 была неизменна и составляла 583 К, а температура зоны 2 изменялась в интервале от 513 до 533 К с шагом в 10 К. Расход инертного газа (аргон марки б) во всех опытах был 0.5 л/ч, а период роста составлял 62 часа.

В проведенных опытах интенсивный рост кристаллов наблюдался на границах смены теплового режима за внешними пределами зон 1 и 2. Однако наиболее интенсивный рост кристаллов в основном наблюдалось слева от горячей зоны. Справа за пределами зоны 2 осаждалось меньшее количество кристаллического вещества (рисунок 3.59). При увеличении разницы температур $\Delta T_{1,2}$ от 50 до 70 К, наблюдаемая картина кристаллизации в области осаждения между зонами 1 и 2 мало изменяется (рисунок 3.59). Все пространство между зонами 1 и 2 в процессе роста покрывается плотным поликристаллическим слоем, на котором впоследствии формируются кристаллические пленки 5P сантиметрового масштаба.

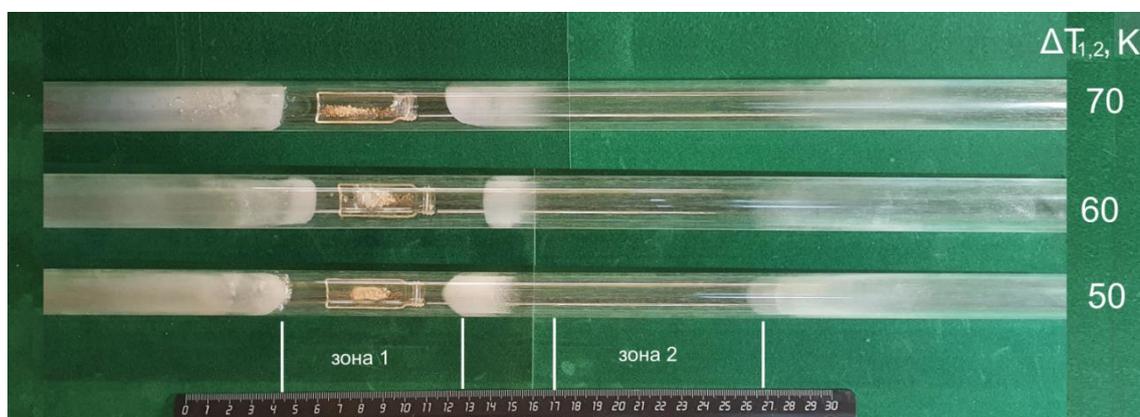


Рисунок 3.59 - Ростовая кварцевая труба с осажденными кристаллами 5P после экспериментов в двузонной установке при различных значениях $\Delta T_{1,2}$ ($T_1 = 583$ К)

Рост кристаллов 5P сантиметрового масштаба кроме как в области осаждения между зонами 1 и 2 более нигде не наблюдался. В опытах при $\Delta T_{1,2} = 50$ К в промежутке между зонами отмечен рост нескольких индивидуальных пленок длиной около 3,5 мм и толщиной ~ 25 мкм (рисунок 3.60, а). В опытах с $\Delta T_{1,2} = 60$ К была получена крупная кристаллическая плёнка длиной 7.5 мм и толщиной 35 мкм (рисунок 3.60, б). При $\Delta T_{1,2} = 70$ К между зонами выросли ещё более крупные кристаллы, зачастую сросшиеся между собой. В результате разделения удалось получить образцы индивидуальных кристаллических пленок (рисунок 3.60, в, г). Самый большой кристалл 5P имел длину 15 мм при средней толщине 20 мкм (рисунок 3.60, г). Отдельно стоящие кристаллы, как правило, изогнуты, при этом значительная доля их поверхности гладкая (рисунок 3.60, в). Средняя линейная скорость роста самых больших образцов

кристаллов 5P в условиях двузонного теплового поля составила 195 мкм/ч, что в ~1.5 раза выше, чем в условиях градиентного теплового поля (таблица 3.11).

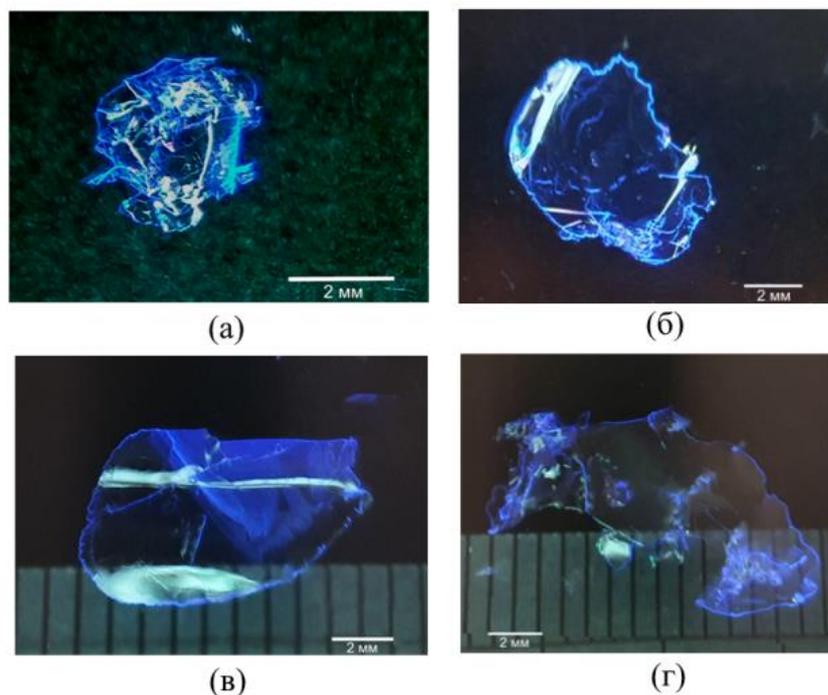


Рисунок 3.60 - Отдельно стоящие кристаллические пленки *пара*-квинкифенила (в УФ подсветке), сформированные между зонами 1 и 2, при различных значениях $\Delta T_{1,2}$: 50 К (а), 60 К (б), и 70 К (в, г) ($T_1 = 583$ К)

Рост кристаллов *пара*-сексифенила. В ростовых исследованиях был использован открытый источник вещества с массой навески ~ 40 мг. Температура зоны 1 составляла $T_1 = 673$ К, а температура зоны 2 - $T_2 = 573$ К ($\Delta T_{1,2} = 100$ К). Расход инертного газа (аргон марки 6) в опытах была 0.5 л/ч. Период роста составлял 15 часов. В качестве подложки использовалась алюминиевая фольга. Потеря массы источника в каждом эксперименте ~ 5 мг. Рост кристаллов наблюдался непосредственно на краю стеклянной лодочки и на фольге рядом с ней (рисунок 3.61).

За источником вещества по направлению спада температуры осаждались кристаллы с закругленными краями. Наиболее крупный из них представлен на рисунок 3.62, а. Линейный размер этой кристаллической пленки составляет 3 мм. Полученные пленки имеют гладкую поверхность, благодаря чему хорошо ламинируются на диэлектрические подложки за счет электростатического взаимодействия (рисунок 3.62, б).

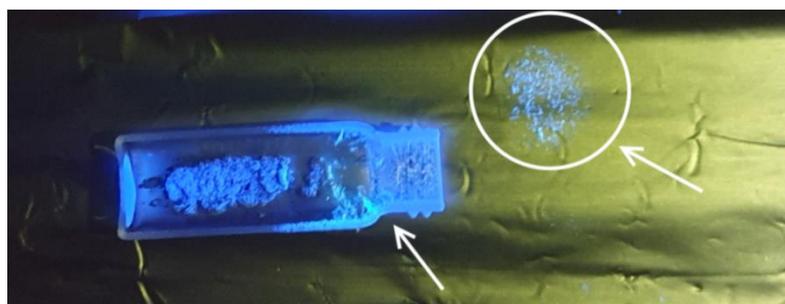


Рисунок 3.61 - Лодочка с источником вещества и кристаллы *para*-сексифенила (при УФ подсветке) после эксперимента в двузонном тепловом поле ($T_1 = 673$ К, $T_2 = 573$ К)

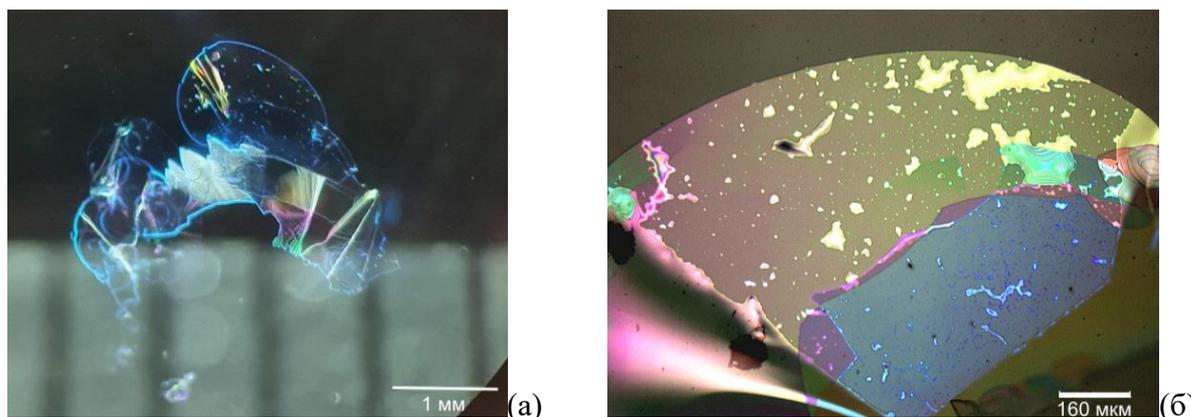


Рисунок 3.62 - Кристаллическая пленка *para*-сексифенила: а - фотография при УФ освещении, б - увеличенное изображение поверхности кристалла в отраженных лучах

Средняя скорость роста образца кристалла 6Р, представленного на рисунок 3.62, а, составляла 200 мкм/ч, что почти в 10 раз превосходит среднюю скорость роста кристаллов данного вещества в условиях градиентного температурного поля при температуре источника 618 К (таблица 3.12).

Результаты выращивания из пара кристаллов линейных олигофениленов и аценов свидетельствуют, что длина молекулы, определяемая числом n ароматических колец в составе сопряженного ядра, существенно влияет на скорость роста кристаллов в условиях парового физического транспорта с градиентным температурным полем (рисунок 3.63, сплошные точки). С ростом числа сопряженных колец в молекулах аценов и олигофениленов скорость роста кристаллов из паровой фазы уменьшается по экспоненциальному закону (рисунок 3.63). При этом двузонный метод роста позволяет значительно увеличить размеры и скорость роста кристаллов 5А и 6Р (полые точки на рисунок 3.63).

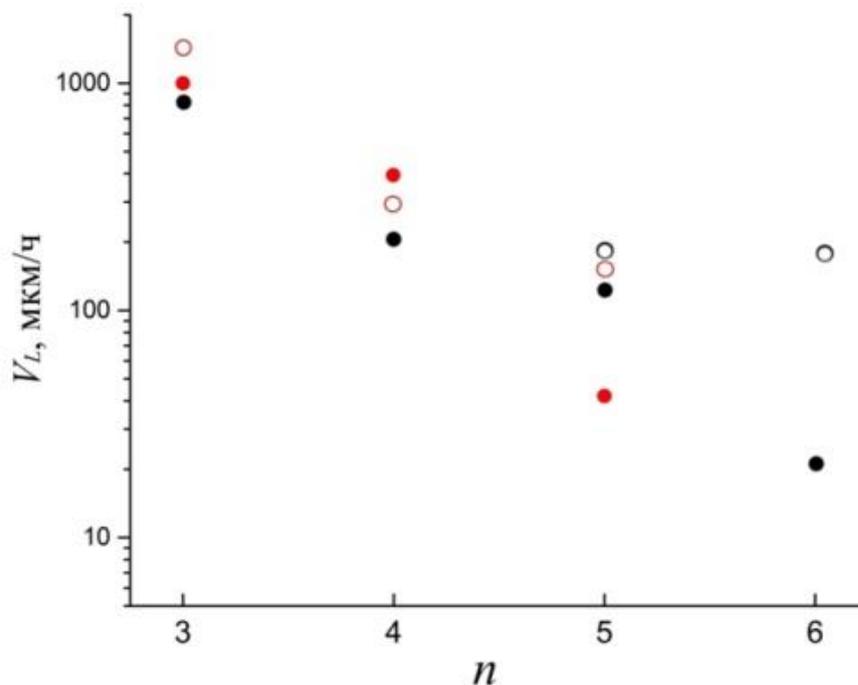


Рисунок 3.63. Зависимость от количества ароматических колец n средней скорости роста из паровой фазы кристаллов линейных олигофениленов (●, ○) и аценов (●, ○) в градиентном (сплошные точки) и двузонном (полые точки) температурных полях

3.2.5. Уточнение структуры кристаллов методом РСА. Анализ кристаллического строения

Структура выращенных из растворов кристаллов 3P, 4P и 5P при 295 и 85 К, а также при 90 К для 2P была исследована и уточнена методом монокристаллической рентгеновской дифракции на дифрактометре Xcalibur S (таблица 3.13).

Таблица 3.13 - Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур кристаллов линейных олигофениленов

nP	T, K	Сингония Пр. гр. Z	a, Å b, Å c, Å	α, град β, град γ, град	V ₀ , Å ³ D, г/см ³ h ₀₀₁ , Å	l _n , Å	χ, φ, град	R/wR./S N / N _i / N _r Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³
2P	90	Мон. P 2 ₁ /a 2	7.8198(4) 5.5681(4) 9.4365(7)	90.000 94.009(5) 90.000	409.87(5) 1.2495 9.4	9.1	72.7 112.8	0.041/ 0.038/1.35 7898/ 906/ 567 -0.14/0.13
3P	295 [A1]	Мон. P 2 ₁ /a 2	8.0893(6) 5.6033(4) 13.5917(8)	90.000 91.973(6) 90.00	615.70(7) 1.2418 13.6	13.2	72.9 111.2	0.059/ 0.058/ 2.31 11588/ 3052/ 473 -0.53/0.74
	85 [A1]	Трикл. P $\bar{1}$ 4	15.9375(8) 11.0308(7) 13.5189(7)	90.083(5) 92.321(5) 89.991(4)	2374.72(5) 1.2884 13.5		72.7 -	0.063/ 0.062/3.40 46573/ 20731/ 1848 -0.18/0.18
4P	295 [22]	Мон. P 2 ₁ /a 2	8.071(3) 5.5801(14) 17.7702(15)	90.00 95.739(2) 90.00	796.4(4) 1.2775 17.7	17.4	72.7 111.1	0.059/ 0.052/1.88 10351/ 3032/ 472 -0.53/ 0.59
	85	Трикл. P $\bar{1}$ 8	11.0138(14) 15.9293(9) 17.7482(19)	96.036 90.203 90.028	3096.50(52) 1.3145 17.6		72.7 -	0.076/ 0.081/2.19 42119/ 22226/1436 -1.1/ 1.18
5P	295 [A5]	Мон. P 2 ₁ /a 2	8.0696(5) 5.5795(3) 22.059(1)	90.000 97.989(7) 90.000	983.55(6) 1.2922 21.8	22.0	72.5 111.0	0.062/ 0.052/2.15 20654/ 5229/ 1644 -0.47/0.33
	85 [A5]	Трикл. P $\bar{1}$ 8	22.0424(19) 11.0179(8) 15.9697(13)	90.049 98.203 90.425	3838.62(52) 1.324 21.8		72.9 -	0.057/ 0.068 /1.85 84275/ 37255/5057 -0.45/ 0.54

Примечание. l_n – длина молекулы; h₀₀₁ – расчетное межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (00l) (h₀₀₁=c·sin(β)) для монокл. решетки; D – рентгенографическая плотность кристаллов; χ – угол наклона молекул к плоскости монослоя (001); φ – угол «паркетно-елочной упаковки» внутри монослоя (001); число отражений: N – измеренных / N_i – независимых / N_r - с I>3σ(I).

При 85 К для кристаллов соединений 3P, 4P и 5P установлено наличие низкотемпературной триклинной кристаллической модификации с пр. гр P $\bar{1}$. Структура кристаллов 5P при низкой температуре была разрешена впервые. Полученные нами результаты для кристаллов 3P и 4P отличаются от имеющихся в литературе (таблица 1.7). Детальная картина молекулярного строения установлена впервые. Модели элементарных ячеек кристаллов 3P, 4P и 5P при низкой температуре представлены на рисунке 3.64.

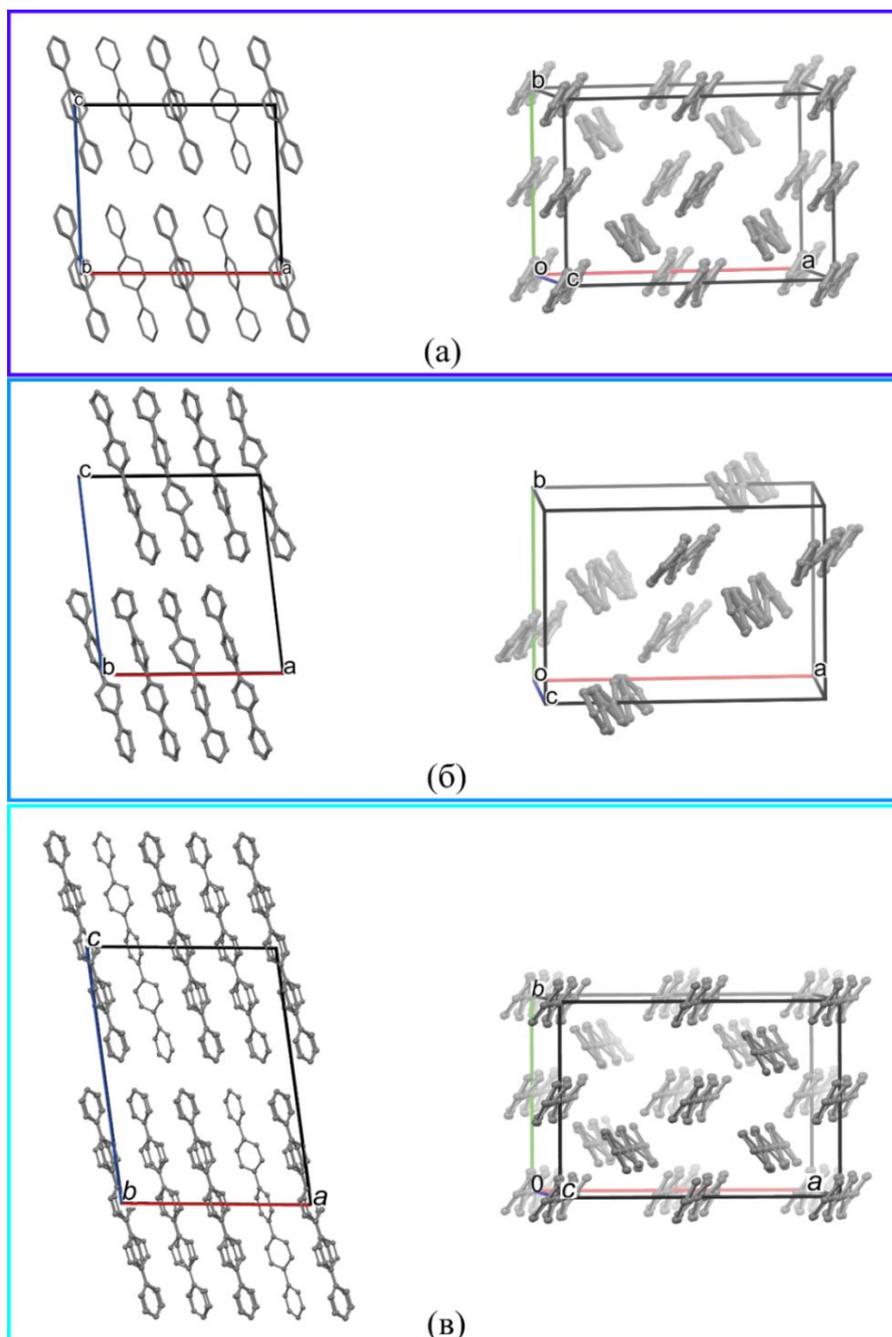


Рисунок 3.64 - Элементарные кристаллические ячейки 3P (а), 4P (б) и 5P (в) при 85 К

Объем элементарной ячейки низкотемпературных модификаций олигофениленов почти в 4 раза больше, чем высокотемпературных (таблица 3.13). Это может быть объяснено тем, что согласно полученным экспериментальным данным, конформационная структура молекул 3P, 4P и 5P в кристаллах при 85 К неплоская: фенильные звенья разупорядочены друг относительно друга (статистический беспорядок), и значения торсионных углов между сопряженными группами могут превышать 20° (рисунок 3.65).

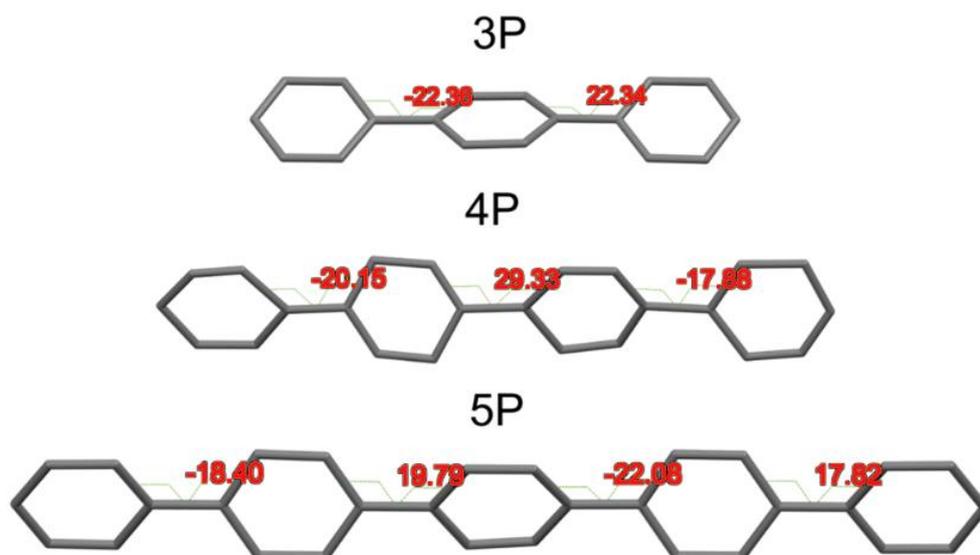


Рисунок 3.65 - Конформационная структура молекул 3P, 4P и 5P в кристаллах при 85 К с указанием значений торсионных углов между фенильными группами

Результаты уточнения структуры кристаллов 3P, 4P и 5P при 295 К и 2P при 90 К находятся в хорошем согласии с литературными данными (таблица 1.7). Конформация молекул близка к плоскому состоянию (разориентация между фенильными группами не превышает 2°). По результатам уточнения структуры были установлены значения углов наклона χ молекул к плоскости монослоя (001) и углов φ «паркетно-елочной» упаковки рядов в ориентации [010] внутри монослоя (рисунок 1.11, таблица 3.13). Угол наклона молекул 3P, 4P и 5P к плоскости монослоя (001) находится в пределах $72 \div 73^\circ$ и почти не изменяется при переходе в низкотемпературную триклинную модификацию. Основные же изменения при полиморфном переходе в низкотемпературную триклинную модификацию связаны с разориентацией относительно друг друга фенильных групп в молекулах (рисунки 3.64 - 3.66).

Молекулы в кристаллах линейных олигофениленов, как и в кристаллах аценов, ориентированы параллельно либо одному семейству плоскостей, либо другому. Т. е. по положению молекул кристаллическую структуру можно разбить на две подсистемы, в каждой из которых молекулы будут ориентированы параллельно друг другу (рисунки 1.11, б, 3.32, б, 3.66). Угол между данными семействами плоскостей как раз и определяет величину φ (рисунок 3.66). В дифениле угол φ определяется положением плоскостей ($2\bar{1}1$)

и $(2\bar{1}\bar{1})$ (рисунок 3.66, а). В кристаллах 3Р, 4Р и 5Р молекулы расположены параллельно плоскостям (211) и $(2\bar{1}\bar{1})$ (рисунок 3.66, б).

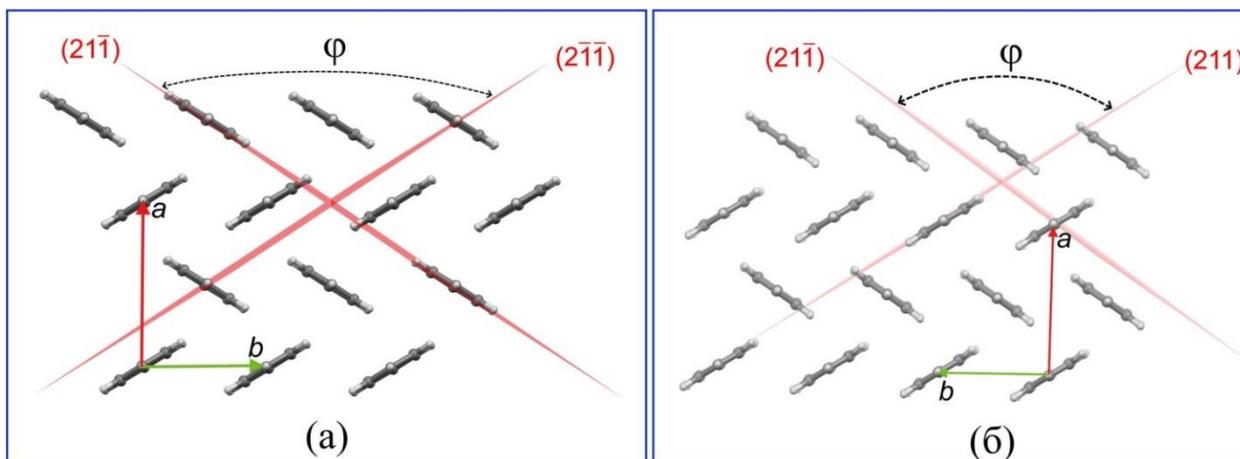


Рисунок 3.66 - Проекция структуры кристаллов дифенила (а) и *пара*-квинкифенила (б) на плоскость (001)

Из вышеизложенного следует, что отличительная особенность линейных олигофениленов - это реакция их молекулярного и кристаллического строения на внешнее воздействие (в частности температуру), в отличие от кристаллов аценов, которым свойственна стабильность по температуре. Возможно, устойчивость кристаллической структуры линейных аценов служит причиной их лучшего морфологического качества при выращивании из паровой фазы, когда температура в зоне осаждения меняется в широком интервале.

Полученные методом ПФТ образцы кристаллов сантиметрового масштаба были исследованы на дифрактометре Miniflex 600 для установления соответствия их структуры представленным в литературе (таблица 1.7) и полученными нами данными (таблица 3.13). На рисунке 3.67 приведены рентгеновские дифрактограммы кристаллов линейных олигофениленов, полученные при отражении рентгеновского пучка от развитой грани (001) . Все дифрактограммы представляют собой набор узких пиков, расположенных вдоль горизонтальной оси приблизительно кратно соответствующему углу $2\theta_1$ (таблица 3.14). Сравнение полученных результатов с данными монокристалльных рентгеноструктурных исследований показало, что наблюдаемая дифракционная картина для всех исследуемых олигофениленов

является результатом отражения от семейства монослоев, параллельных плоскости (001) и упакованных в «паркетно-елочном» порядке (рисунок 1.11).

Значения межплоскостных расстояний h_{001} , или толщин данных монослоев, рассчитанные по первым трем дифракционным максимумам, приведены в таблице 3.14.

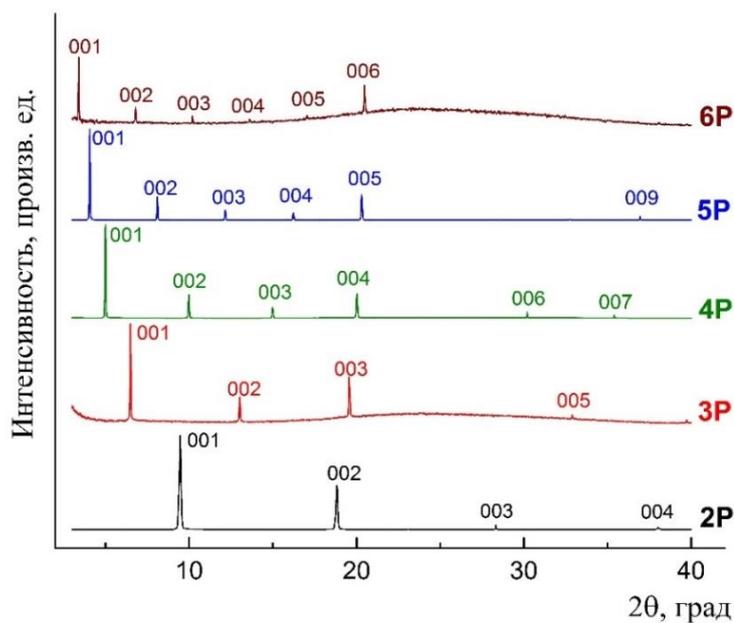


Рисунок 3.67 - Рентгеновские дифрактограммы монокристаллических пленок исследуемых линейных олигофениленов

Таблица 3.14 - Угловые положения дифракционных максимумов и соответствующие им межплоскостные расстояния h_{001}^i для монокристаллических пленок линейных олигофениленов

nP	$2\theta_1$, град	h_{001}^1 , Å	$2\theta_2$, град	h_{001}^2 , Å	$2\theta_3$, град	h_{001}^3 , Å
2P	9.47	9.3	18.83	9.4	28.32	9.4
3P	6.48	13.6	13.02	13.6	19.56	13.6
4P	5.00	17.6	9.98	17.7	14.98	17.7
5P	4.06	21.7	8.10	21.8	12.16	21.8
6P	3.40	26.0	6.80	26.0	10.20	26.0

Наблюдаемая на практике анизотропия роста кристаллов линейных олигофениленов обусловлена анизотропией межмолекулярных связей. Рассмотрим модель парных взаимодействий между молекулами в рамках

первой координационной сферы с помощью пакета UNI Intermolecular Potentials на примере кристалла *para*-кватерфенила.

На схемах парных взаимодействий между молекулами в боковых направлениях внутри монослоя (001) (рисунок 3.68, а) и в торцевых направлениях между соседними монослоями (рисунок 3.68, б) значения парных потенциалов взаимодействия ϵ_{ijk} обозначены черными цифрами, а расстояния между центрами соответствующих молекул – красными. Наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия осуществляются между ближайшими соседями внутри монослоя в латеральных направлениях [010] и [110] (рисунок 3.68, а). Самая слабая связь между молекулами имеет место в направлениях торцевых контактов в смежных монослоях (рисунок 3.68, б), из-за чего энергия когезии грани (001) характеризуется наименьшим значением в системе кристалла, а сама грань, согласно правилу Кюри – Вульфа, является наиболее развитой.

Каждая молекула внутри слоя окружена восьмью ближайшими соседями (рисунок 3.68, а). В слое самая слабая связь между молекулами в направлении [100]. Расположение монослоев друг над другом таково, что молекула в одном монослое (выделенная темным цветом на рисунок 3.68, б) расположена приблизительно напротив центра группировки из четырех молекул в другом монослое. Таким образом, суммарную энергию связей молекулы в направлении соседнего монослоя можно определить, как сумму $\epsilon_{001} = \epsilon_{001}^1 + \epsilon_{001}^2 + \epsilon_{001}^3 + \epsilon_{001}^4$. В данном случае для 4Р $\epsilon_{001} = -17.2$ кДж/моль. Для сравнения суммарная энергия парных взаимодействий молекулы с её первым координационным окружением внутри монослоя $\epsilon_{ij0}^{sum} = -297.8$ кДж/моль. Очевидно, что такая диспропорция в энергетике межмолекулярных связей в кристалле и является причиной преимущественного разрастания кристаллов в направлениях, лежащих в плоскости (001). В связи с этим при выращивании кристаллов, как правило, приходится иметь дело с плоскими индивидами, коэффициент анизотропии роста которых в интервале $\zeta = H/L = 10^{-1} \div 10^{-5}$. Причем, согласно

экспериментальным данным, с увеличением длины молекулы коэффициент анизотропии в среднем смещается в край наименьших значений ($10^{-4} \div 10^{-5}$).

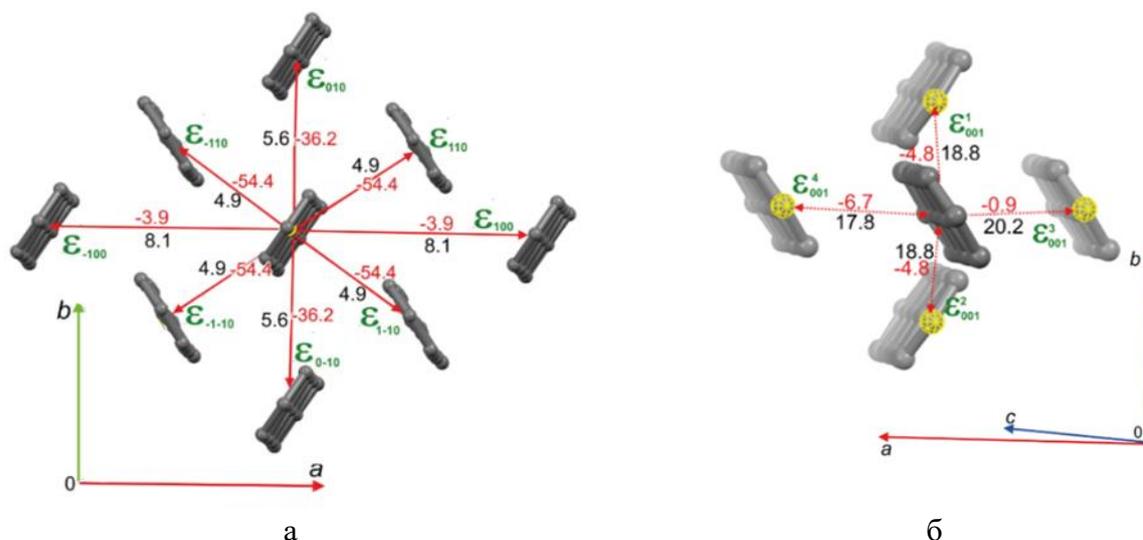


Рисунок 3.68 - Кристаллическая структура *пара*-кватерфенила (293 К): а – схема боковых взаимодействий между молекулами в кристалле в плоскости (001); б – схема торцевых взаимодействий молекул, находящихся в соседних монослоях (на рисунках а и б красными и черными цифрами указаны соответственно потенциалы парных взаимодействий [кДж/моль] и расстояния между центрами молекул [Å]);

Как и для ранее рассмотренных кристаллов антрацена (рисунок 3.31, а) и тетрацена (рисунок 3.32, б), для выращенных из растворов кристаллов линейных олигофениленов с наличием огранки достаточно легко установить взаимосвязь между геометрическими особенностями их формы и кристаллическим строением. В качестве примера рассмотрим модель кристаллической упаковки молекул 4Р внутри монослоя (001) (рисунок 3.69, а). Для остальных исследуемых молекул линейных олигофениленов в силу подобия кристаллического строения рассуждения будут идентичными. Внутри монослоя (001) выделим компактный шестиугольный кластер молекул, ограниченный плоскостями (100), (110), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}\bar{1}0$) и ($1\bar{1}0$) (рисунок 3.69, а). Внутренние углы между боковыми сторонами сформированного таким способом шестиугольного кластера имеют значения 125.12° и 109.76° (рисунок 3.69а). Данный шестиугольный кластер можно разложить на 3 параллелограмма с ориентацией боковых сторон (110) и ($\bar{1}10$) (внутренние углы 69.32° и 110.68°), два из которых совпадают друг с другом при трансляции вдоль оси *b*, а третий

по малой диагонали разделён пополам на два треугольника, разнесенных друг относительно друга вдоль оси a (рисунок 3.69, а).

Типичные формы плоских кристаллов *para*-кватерфенила, полученных из растворов: параллелограмм с внутренними углами $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$ и многоугольник (часто наблюдаются кристаллы 6-угольной формы) с внутренними углами $\sim 110^\circ$ и $\sim 125^\circ$ (рисунок 3.69, б, в). Плоский шестиугольный кластер (рисунок 3.69, б,в) демонстрирует габитус идеального кристалла в проекции на плоскость (001). Сопоставляя углы между боковыми сторонами идеального и реальных кристаллов, можно определить кристаллографическую ориентацию боковых граней полученных кристаллов (рисунок 3.69, б,в).

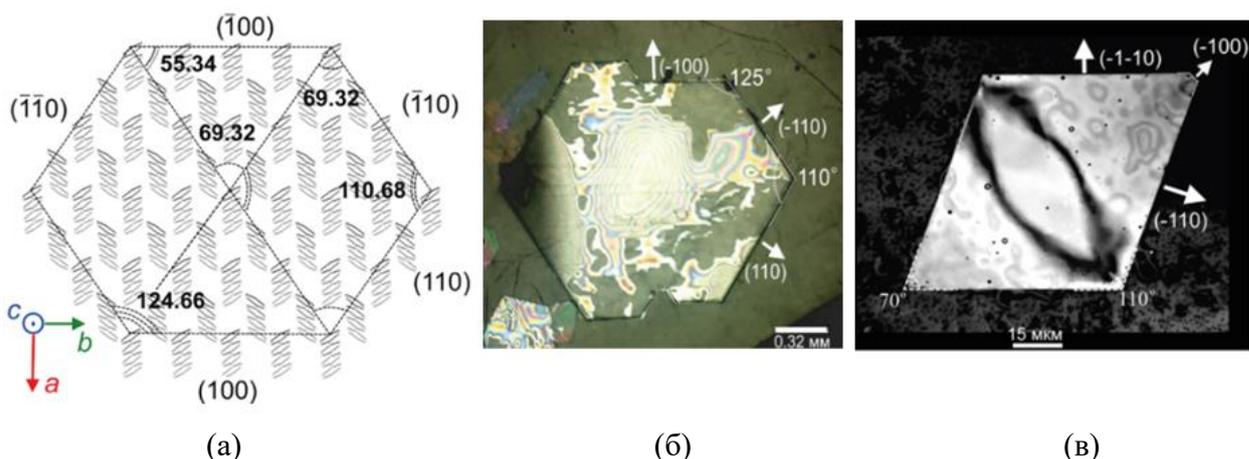


Рисунок 3.69 - а - элемент монослоя (001) кристалла *para*-кватерфенила, ограниченный некоторыми низкоиндексными плоскостями; б, в – габитус кристаллов *para*-кватерфенила (оптическое слева и конфокальное изображения)

Выводы к главе 3

1. Уточнены параметры фазовых переходов и исследована термическая стабильность олигофениленов (3P, 4P, 5P) и аценов (4A, 5A) методами ДСК и ТГА при нагреве в открытых и герметичных тиглях. Показано, что тетрацен и пентацен вблизи температуры плавления разлагаются, а линейные олигофенилены стабильны при плавлении.
2. Отработаны методы выращивания из растворов пластинчатых кристаллов антрацена, тетрацена, *пара*-терфенила, *пара*-кватерфенила и *пара*-квинкифенила сантиметрового масштаба. Уточнена растворимость кристаллов тетрацена и *пара*-кватерфенила в растворах толуола при комнатной температуре. Впервые методами роста из растворов получены монокристаллические образцы тетрацена, *пара*-кватерфенила и *пара*-квинкифенила сантиметрового масштаба.
3. На примере дифенила и *пара*-терфенила показано, что наиболее короткие молекулы (с двумя и тремя сопряженными звеньями) в исследуемых гомологических семействах по причине хорошей растворимости являются удобными модельными объектами для исследования в режиме *in situ* кинетики роста кристаллов из растворов.
4. Как показали исследования, выполненные на примере *пара*-кватерфенила, из капель раствора толуола на стеклянной подложке формируются два типа кристаллов – более толстые с четкой внешней огранкой по внешнему контуру пятна капли и тонкие вытянутые в направлении отхода жидкости пленки без четкой боковой огранки с предельно низкой толщиной (несколько монослоев), локализующиеся внутри области пятна капли (рисунок 3.46, е). Кристаллы второй категории, судя по всему, формируются на межфазной границе жидкость - воздух на этапе, когда значительная часть растворителя уже испарилась, капля по высоте значительно просела, и контактная линия начала перемещаться от начального положения к центру капли. На данном этапе в условиях пересыщения раствора за счет стремительного уменьшения объема капли кристаллические пленки преимущественно разрастаются на поверхности

жидкой фазы вдоль монослоев (001) (2D-кристаллизация), а их толщина лимитируется относительно низкой скоростью послойного роста и ограниченным количеством вещества. Наличие максимума на зависимости площади наиболее крупных кристаллических пленок от температуры (рисунок 3.48) при $T \approx 45^\circ\text{C}$ указывает на оптимальное в данных условиях соотношение ряда физико-химических параметров (растворимость, поверхностное натяжение, скорость испарения, вязкость и др.) для формирования наиболее крупных монокристаллических образцов.

5. В экспериментах по схеме классического метода ПФТ с градиентным температурным полем в зоне роста определены условия для выращивания пластинчатых монокристаллов сантиметрового масштаба и получены образцы кристаллов. Этим методом были выращены плоские монокристаллы *пара*-сексифенила ($n=6$) и пентацена ($n=5$) максимальной длиной 3 мм, что является хорошим результатом, поскольку эти кристаллы наиболее сложны для выращивания. При выращивании кристаллов пентацена было отмечено образование коричневых игольчатых кристаллов длиной до 1 мм. Установлено, что это кристаллы производного пентацена $\text{C}_{24}\text{H}_{16}$, кристаллографические параметры которых определены методом монокристаллической рентгеновской дифракции.

6. Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов методом ПФТ. Для расчета энтальпии сублимации было получено приближенное уравнение для температурной зависимости интенсивности потока возгоняющихся с поверхности твердого тела молекул в квазистационарном режиме. Для исследуемых линейных аценов определены значения энтальпии сублимации в малых интервалах температур:

нафталин - 71 ± 2 кДж/моль (328-353 К),

антрацен - 96 ± 3 кДж/моль (423 – 458 К),

тетрацен - 124 ± 11 кДж/моль (513 – 573 К).

Установленные значения хорошо согласуются с литературными экспериментальными сведениями, что свидетельствует о надежности предложенного метода.

7. На примере антрацена и тетрацена в условиях градиентного температурного поля проведено систематическое исследование влияния температуры источника вещества на характер осаждения и особенности роста кристаллов. Установлено, что плотность осажденных кристаллов в области роста характеризуется, как правило, двумя максимумами, соответствующими разным температурам и связанными с достижением граничных переохлаждений пересыщенного пара (граница метастабильности), при которых происходит массовое образование центров роста. Данные о границах метастабильности могут быть использованы для определения температурных условий, благоприятных для получения кристаллов.

8. Предложено использование двузонного теплового поля при выращивании кристаллов методом ПФТ, что позволило существенно улучшить характеристики выращенных кристаллов. Скорость роста и размеры образцов кристаллов антрацена, пентацена, *пара*-квинкифенила и *пара*-сексифенила увеличились в несколько раз в сравнении с полученными классическим способом ПФТ с градиентным температурным полем. Получены крупные образцы кристаллов пентацена, *пара*-квинкифенила и *пара*-сексифенила длиной 12, 15 и 3 мм, соответственно. Формирование особо крупных кристаллов происходило между двумя температурными зонами, в области резкого градиента температуры. Для аценов и олигофениленов отмечаются различия в характере осаждения и кристаллизации из пара.

9. Для всех исследуемых веществ, за исключением нафталина и дифенила, изучено влияние разницы температур $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$ между зонами на характер зарождения и форму кристаллов с фиксированной температурой горячей зоны T_1 при выращивании двузонным методом ПФТ. Определены оптимальные разности температур $\Delta T_{1,2}$ между зонами для получения наиболее крупных кристаллов. Кристаллы линейных аценов (антрацен, тетрацен, пентацен),

полученные при установленных значениях $\Delta T_{1,2}$ в условиях двузонного температурного поля, более совершенны в сравнении с кристаллами, выращенными классическим градиентным методом. Использование двузонного метода позволило пространственно разделить области осаждения плоских темно-синих (пентацен) и игольчатых коричневых ($C_{24}H_{16}$) кристаллов, которые в данном случае достигали в длину до 10 мм.

10. Применение двузонного метода ПФТ для выращивания кристаллов линейных олигофениленов хотя пока и не показало заметного улучшения их морфологического качества, тем не менее, полученные образцы кристаллов олигофениленов по размерам превосходят кристаллы, выращенные в градиентном тепловом поле. Как и в классическом градиентном методе, кристаллические пленки олигофениленов имеют только две выраженные грани. В двузонном температурном поле скорость роста кристаллических пленок *пара*-квинкифенила и *пара*-сексифенила существенно выше, чем в условиях классического градиентного метода ПФТ.

11. Методами монокристалльной рентгеновской дифракции уточнены структуры кристаллов линейных аценов и олигофениленов (2P, 3P, 4P, 5P) при 295 и 85 К. При отражении рентгеновского излучения от грани (001) пластинчатых кристаллов дифракционная картина представляет собой набор узких пиков, соответствующих отражению от семейства монослоев, параллельных плоскости (001). Установлено, что коричневые игольчатые кристаллы, образующиеся при выращивании кристаллов пентацена, являются диметиленовым производным пентацена - 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацен ($C_{24}H_{16}$). Кристаллы этого соединения, которое, по-видимому, сопутствует основному веществу в процессе синтеза, идентифицированы и охарактеризованы впервые. При низкой температуре для соединений 3P, 4P и 5P в наших условиях установлено наличие низкотемпературной кристаллической модификации: триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$. При этом происходит увеличение объема элементарной ячейки, а молекулы из плоской

формы переходят в состояние с развернутой конформацией, в котором фенильные группы значительно разориентированы относительно друг друга

12. Отличительная особенность линейных олигофениленов - это реакция их молекулярного и кристаллического строения на внешнее воздействие – температуру, в отличие от кристаллов аценов, которым свойственна стабильность по температуре. Нестабильное температурное поведение кристаллов линейных олигофениленов, по-видимому, является причиной их сравнительно более худшего морфологического качества при выращивании из паровой фазы, когда температура в зоне осаждения меняется в широком интервале. В условиях «быстрой» кристаллизации из пара линейные ацены, в отличие от олигофениленов, формируются в виде плоских кристаллов с более четко выраженным габитусом, характеризующимся наличием огранки боковых сторон. Это можно связать с особенностями строения молекул данных семейств: жесткая форма молекулы ацена с симметрией D_{2h} , по-видимому, дает более устойчивое положение в кристалле, чем гибкая форма олигофениленов, предполагающая возможность конформационных вращений сопряженных фенильных групп, что повышает число возможных состояний молекулы и тем самым увеличивает энтропию системы. Т. о., наличие низкотемпературных полиморфных переходов олигофениленов из моноклинной сингонии в триклинную скорее всего связано с гибкой формой их молекул.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ

4.1. Поверхностные свойства кристаллов и растворов

Результаты исследования поверхностных свойств растворов и кристаллов линейных олигофениленов и аценов с целью изучения параметров зародышеобразования кристаллов представлены в работах [А4, А8-А9].

В таблице 4.1 представлены полученные результаты по поверхностному натяжению насыщенных растворов в толуоле. Для сравнения в Приложении (таблица А1) приведены литературные данные о поверхностном натяжении чистых растворителей. Для оценки воздействия диффузии изопропанола на поверхностные свойства жидкой фазы в условиях роста кристаллов на границе раздела раствор – воздух (метод «растворитель - осадитель») были проведены соответствующие исследования по методу висячей капли, выдавливаемой внутрь закрытой кварцевой кюветы с небольшим количеством изопропилового спирта на дне.

Таблица 4.1 - Поверхностные свойства растворов 3Р, 4Р и 3А, определённые методом висячей капли при 293 К: σ_{LV} и σ_{LV}^i – поверхностное натяжение растворителя или насыщенного раствора в атмосфере, насыщенной парами толуола и смесью паров толуола и изопропанола соответственно; θ_s – краевой угол смачивания капель стеклянной подложки

Вещество	Растворитель	σ_{LV} , мДж/м ²	σ_{LV}^i , мДж/м ²	θ_s , °
толуол	изопропанол (нас. пар)	29.1	26.4	13 ± 1
3А	толуол	26.3	25.9	-
3Р	толуол	26.2	25.7	-
4Р	толуол	27.7	26.0	5 ± 1

Наличие в атмосфере насыщенных паров изопропанола приводит к заметному снижению поверхностного натяжения, как чистого толуола - σ_{LV} , так и его растворов - σ_{LV}^i (таблица 4.1). Построен график зависимости

поверхностного натяжения растворов антрацена в толуоле от концентрации при температуре 293 К (рисунок 4.1). При повышении концентрации раствора до насыщенного состояния ($C_0 \approx 12$ г/л) поверхностное натяжение снижается. Наличие паров изопропанола в атмосфере кюветы (полые точки) приводит к снижению величины поверхностного натяжения на ~ 4 % от исходных значений.

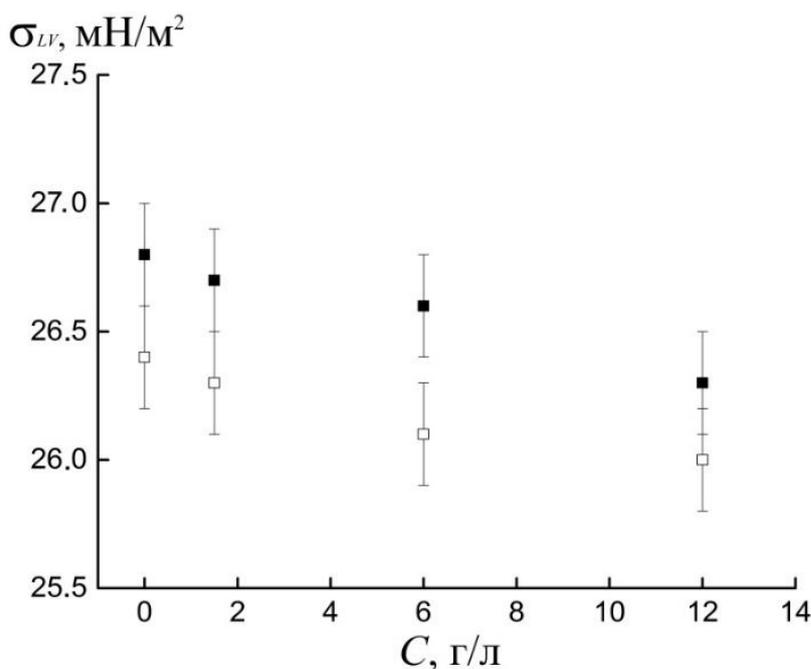


Рисунок 4.1 - Зависимость поверхностного натяжения капли раствора антрацена в толуоле в насыщенных парах толуола (черные точки) и смеси насыщенных паров толуола и изопропанола (полые точки) от концентрации раствора

Рассчитанные методом OPLS значения поверхностной энергии граней кристаллов исследуемых линейных молекул представлены в таблице 4.2. Для выращенных плоских кристаллов исследуемых веществ определены контактные углы смачивания θ_s каплей воды для развитой грани (001) (значения θ_s приведены в таблицах 3.2, 3.6 и 3.12), для которой по уравнению (2.22) были рассчитаны величины поверхностной энергии σ_{001}^V (таблица 4.2).

Определённые методом атомного силового поля значения поверхностной энергии граней, как правило, оказывались ниже литературных, однако наблюдается согласие соответствующих величин σ_{hkl}^V относительно анизотропии значений для рассмотренных кристаллографических направлений.

Таблица 4.2 - Рассчитанные методом OPLS значения поверхностной энергии граней (100), (010), (110) и (001) кристаллов линейных аценов и олигофениленов

Вещество	Поверхностная энергия, мДж/м ²				
	(100)	(010)	(110)	(001)	
	расчет	расчет	расчет	расчет	эксперимент
2А	66	73	64	64	-
3А	75	80	66	71	49
4А	96	72	86	67	54
5А	110	87	80	63	88
2Р	72.5	81.9	65.9	78.0	94
3Р	92.1	91.5	75.6	72.0	86
4Р	81.7	92.0	79.2	71.0	81
5Р	75.9	85.5	63.0	70.9	74
6Р	86.6	99.4	72.5	67.9	-

Для кристаллов нафталина и антрацена (моноклинная сингония) полученные результаты согласуются с литературными данными (таблица 1.8) в отношении максимума и минимума поверхностной энергии для граней (010) и (001), соответственно. Для кристаллов с триклинной симметрией кристаллической решетки, тетрацена и пентацена, максимум поверхностной энергии приходится на грань (110), что коррелирует с результатами работ [221,224]. Для кристаллов линейных олигофениленов полученные результаты в отношении максимума и минимума поверхностной энергии для граней (010) и (001), соответственно, коррелируют с результатами работ [219,220], при этом в нашем случае значения оказались ниже в 1.3 – 1.6 раза. Также стоит отметить, что полученные нами расчётные значения для грани σ_{001}^V лучше согласуются с нашими экспериментальными оценками данной величины, нежели чем литературные данные.

На основе принципа Гиббса – Кюри – Вульфа с использованием рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии граней (100), (010), (110) и (001) (таблица 4.2) были построены равновесные формы

кристаллов линейных аценов и олигофениленов (рисунок 4.2). Графическая визуализация выполнена с помощью приложения WinXMorphver.1.54 [261]. Данные о форме кристаллов далее будут использованы для термодинамического анализа параметров образования кристаллических зародышей из растворов или паровой фазы.

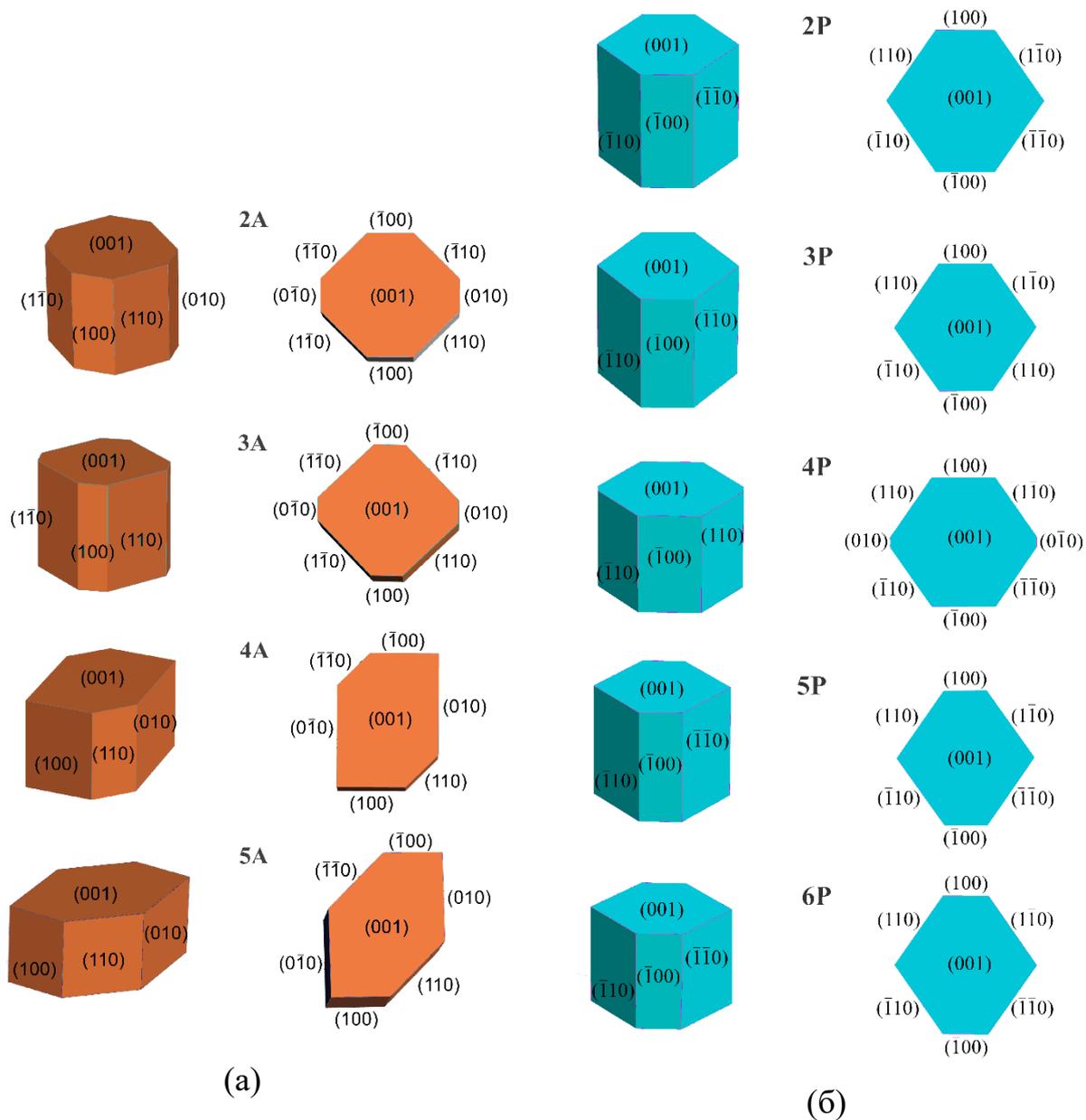


Рисунок 4.2 - Рассчитанные равновесные формы кристаллов линейных аценов (а) и олигофениленов (б)

4.2. Термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов

Термодинамический анализ параметров зародышеобразования плоских органических кристаллов линейных аценов и олигофениленов был выполнен в работах [А4, А8-А9].

Рассмотрим модель плоского кристалла, зарождающегося на *межфазной границе раствор – воздух* при наличии движущей силы кристаллизации в области границы раздела фаз.

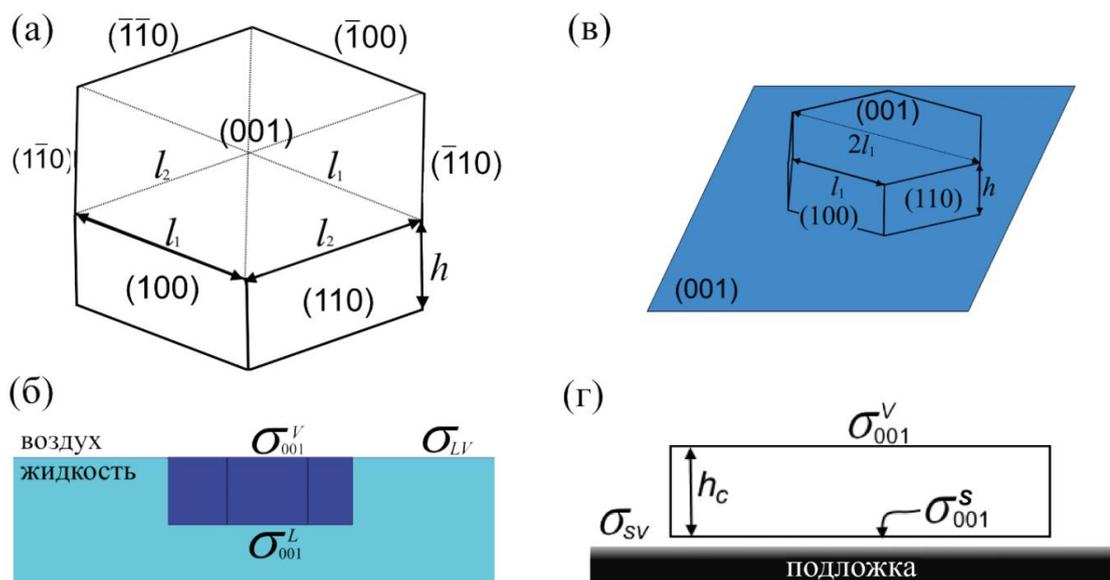


Рисунок 4.3 - а - геометрическая модель плоского зародыша кристалла; б - схема гетерогенного образования кристаллического зародыша на границе жидкость – воздух; в, г - схемы 2D гетерогенного образования кристаллического зародыша на поверхности грани (001) (в) и на твердой подложке из пара (г)

Для учета основных низко-индексных граней, рассмотрим зародыш толщиной h с шестиугольным основанием, длина сторон которого l_1 и l_2 (рисунок 4.3, а). Верхняя грань, параллельная плоскости (001), не имеет контакта с раствором, а нижняя и боковые грани смачиваются (рисунок 4.3, б). Боковые грани зародыша соответствуют кристаллографическим плоскостям (100), $(\bar{1}00)$, (110), $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$ и $(\bar{1}\bar{1}0)$ в соответствии, например, со структурными схемами кристаллов антрацена, тетрацена и *пара*-кватерфенила (рисунки 3.31, а, 3.32, б, 3.69, в). В выбранной геометрии противоположные

стороны многоугольника параллельны и равны, а стороны l_1 и l_2 связаны между собой соотношением:

$$l_2 = \frac{l_1}{2} \left(\frac{a^2}{b^2} + 1 \right)^{1/2} = A \cdot l_1, \quad (4.1)$$

где a и b – параметры решетки (таблицы 1.7, 3.8 и 3.13). Для рассматриваемой геометрии зародыша площадь основания S :

$$S = \frac{3}{2} l_1^2 \left(\left(\frac{l_2}{l_1} \right)^2 - \frac{1}{4} \right)^{1/2} = \frac{3}{2} l_1^2 \left(A^2 - \frac{1}{4} \right)^{1/2} = B \cdot l_1^2. \quad (4.2)$$

Тогда изменение свободной энергии Гиббса при образовании кристаллического зародыша на границе раздела фаз запишем в виде:

$$\Delta G = - \left(\frac{B \cdot l_1^2 h}{\Omega} \right) \Delta \mu + B(\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV}) l_1^2 + 2(\sigma_{100}^L + 4A \cdot \sigma_{110}^L) l_1 h, \quad (4.3)$$

где $\Omega = M/D$ – молярный объем (M – молярная масса, D – рентгенографическая плотность кристаллов при 293 К (таблицы 1.7, 3.8 и 3.13)), $\Delta \mu = RT \cdot \ln(C/C_0) = RT \cdot \ln(1+\xi)$ – движущая сила кристаллизации, C_0 – концентрация насыщенного раствора, $\xi = (C-C_0)/C_0$ – относительное пересыщение раствора на границе фаз. Второе и третье слагаемые в правой части (4.3) представляют поверхностную составляющую ΔG_S и определяются поверхностными энергиями граней на межфазных границах кристалл – воздух (σ_{001}^V) и кристалл – раствор (σ_{001}^L , σ_{100}^L и σ_{110}^L), а также поверхностным натяжением раствора σ_{LV} (рисунок 4.3, б).

Из условия равновесия формы кристалла ($\Delta G_S = \min$, $V_0 = S \cdot h = \text{const}$) следует соотношение между длиной боковой грани l_1 и толщиной h зародыша кристалла:

$$\frac{h}{l_1} = \frac{B(\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV})}{\sigma_{100}^L + 4A \cdot \sigma_{110}^L}. \quad (4.4)$$

С учетом выражения (4.4), из условия экстремума функции ΔG получим выражения для размеров критического зародыша:

$$l_{1c} = \frac{2\Omega}{B \cdot \Delta\mu} (\sigma_{100}^L + 4A\sigma_{110}^L), \quad h_c = \frac{2\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV}). \quad (4.5)$$

Используя уравнение Юнга, можно установить взаимосвязь между поверхностной энергией грани смоченной раствором σ_{hkl}^L и сухой σ_{hkl}^V :

$$\sigma_{hkl}^L = \sigma_{hkl}^V - \sigma_{LV} \cdot \cos(\theta_{hkl}), \quad (4.6)$$

где θ_{hkl} – краевой угол смачивания раствором поверхности грани (hkl) кристалла. Допуская, что насыщенный раствор (в толуоле) полностью смачивает поверхность кристалла ($\theta_{hkl} \approx 0$), выражения (4.5) с учетом уравнения Юнга можно переписать следующим образом:

$$l_{1c} = \frac{2\Omega}{B \cdot \Delta\mu} (\sigma_{100}^V + 4A\sigma_{110}^V - \sigma_{LV}(1 + 4A)), \quad h_c = \frac{4\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{001}^V - \sigma_{LV}) \quad (4.7)$$

Для линейных размеров критического зародыша l_{1c} и h_c функция ΔG имеет максимум, значение которого определяет работу образования критического зародыша A_N :

$$A_N = \left(\frac{2\Omega}{\Delta\mu} \right)^2 (\sigma_{100}^V + 4A\sigma_{110}^V - \sigma_{LV}(1 + 4A)) \cdot (\sigma_{001}^V - \sigma_{LV})^2 \quad (4.8)$$

В полученном выражении (4.8) величина энергетического барьера зародышеобразования кристаллов A_N будет уменьшаться с увеличением поверхностного натяжения раствора σ_{LV} , при $\sigma_{LV} = \sigma_{001}^V$ и $\sigma_{LV} = (\sigma_{001}^V + 2A\sigma_{110}^V) / (1 + 2A)$ она имеет нулевые значения, а для $\sigma_{LV} \geq (\sigma_{001}^V + 2A\sigma_{110}^V) / (1 + 2A)$ величина A_c становится отрицательной.

На рисунке 4.4, а представлены графики зависимости критической толщины h_c зародышей кристаллов линейных олигофениленов в зависимости от относительного пересыщения раствора толуола ξ при 293 К для рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии граней кристалла (таблица 4.2) в полулогарифмических координатах. Толщины указаны в единицах количества монослоев N_{001} с соответствующей для каждого вещества толщиной h_{001} в ориентации (001). Значения соотношения между длиной боковой стороны l_{1c} и

толщиной h_c зародыша, характеризующее анизотропию его формы представлены в таблице 4.3. При одинаковой степени пересыщения раствора толщина критического зародыша уменьшается по мере увеличения количества n сопряженных фенильных групп молекулы (рисунок 4.4, а). При высоких пересыщениях раствора критическая толщина зародышей кристаллов может составлять всего несколько монослоев. Например, при $\xi = 300\%$ ($C = 4C_0$) для дифенила $N_{001} = 9$ монослоев, а для *пара*-сексифенила $N_{001} = 6$ монослоев (рисунок 4.4, а).

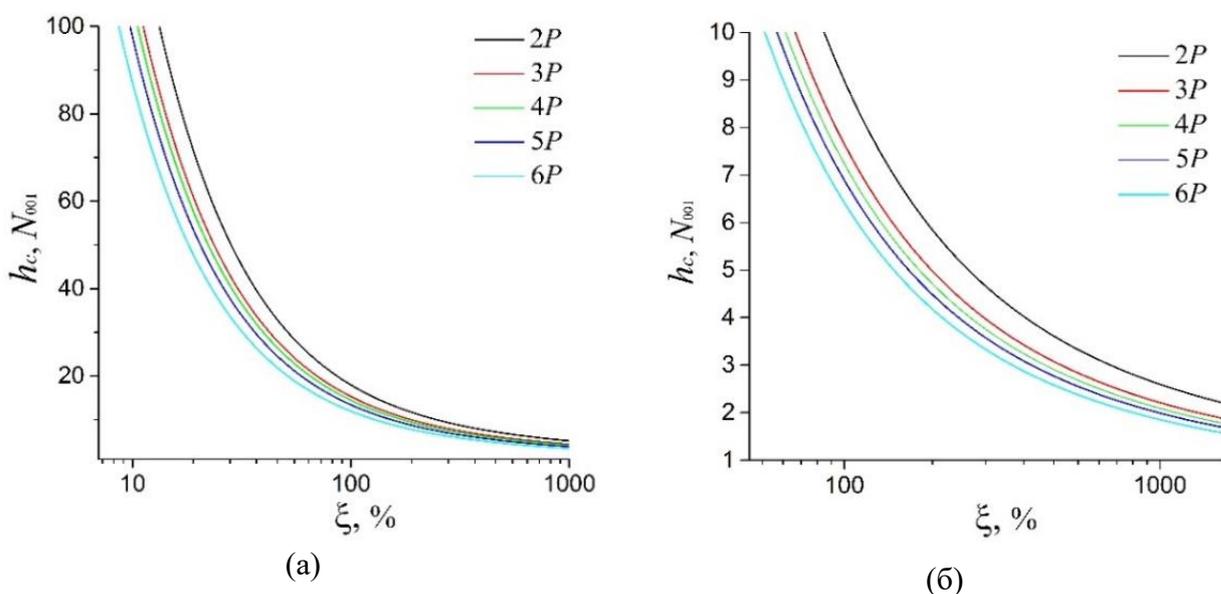


Рисунок 4.4 - Характеристики гетерогенного образования зародышей кристаллов линейных олигофениленов из раствора толуола (293 К): зависимость толщины критического зародыша кристалла на границе раздела жидкость – воздух (а) и на поверхности развитой грани (001) кристалла (б) от относительного пересыщения раствора

Для линейных олигофениленов с низкой растворимостью (4P, 5P и 6P) в таблице 4.3 приведены соответствующие оценочные значения пересыщения раствора в толуоле C_c для 293 К, при которых расчетная толщина критического зародыша кристалла, согласно предложенной модели, может достигнуть фундаментального предела в один монослой. Для дифенила и *пара*-терфенила предложенная термодинамическая модель дает запредельно высокие значения, а для 4P, 5P и 6P требуемые для образования монослойных зародышей кристаллов сверхпересыщения превосходят в десятки раз значение насыщенного раствора при нормальных условиях. Таких значений

пересыщения растворов исследуемых веществ, можно добиться при сверхбыстром охлаждении раствора – закалке, либо при быстром испарении растворителя, что, в итоге обеспечит, либо экстремально высокую степень дисперсности выпадающего кристаллического осадка, либо рост ультратонких кристаллических пленок толщиной до нескольких монослоев.

Таблица 4.3 - Параметры образования зародышей кристаллов линейных олигофениленов из раствора в толуоле (293 К) и из пара

nP	l_1/h_c		C_c , г/л	T_s , К	ΔT_c , К	$\Delta T_{c/2D}$, К
	раствор	пар				
2P	1.04	1.11	-	318	95	43
3P	1.53	1.44	-	438	74	37
4P	1.53	1.43	30	523	60	30
5P	1.17	1.21	5	583	54	27
6P	1.57	1.45	≤ 0.5	618	44	22

Примечания. l_1/h_c – отношение длины к толщине критического зародыша; C_c – критическая концентрация пересыщенного раствора, при которой $h_c < 2h_{001}$; T_s – температура источника вещества в условиях метода ПФТ с градиентным температурным полем; ΔT_c и $\Delta T_{c/2D}$ – критическое переохлаждение пара, при котором $h_c, h_{c/2D} < 2h_{001}$ ($h_{c/2D}$ – критическая толщина зародыша нового слоя на грани (001)).

На рисунке 4.5, а представлены графики зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG от толщины зародыша кристалла *пара*-кватерфенила (с учетом соотношения (4.4)) для различных пересыщений ξ раствора толуола при 293 К. Как видно, при увеличении пересыщения от 20 до 100 % энергетический барьер для образования зародыша снижается почти в 20 раз, а его толщина при этом снижается в 4 раза: от 52 до 13 монослоев.

Исследование роста кристаллов *пара*-кватерфенила из капель раствора в толуоле на открытых стеклянных подложках (рисунки 3.44-3.47) показало, что формирование обширных тонких пленок толщиной $5 \div 10$ монослоев происходит на завершающей стадии высыхания капли, когда поверхность жидкой фазы ещё относительно велика, а объем уже многократно уменьшился относительно первоначального [A7]. В таких условиях концентрация пересыщенного раствора может в несколько раз превышать равновесное значение. Поэтому, в соответствии с представленными на рисунке 4.4, а

графиками, вероятность зарождения кристаллов, состоящих из нескольких монослоев, может быть существенной. Образованные в данных условиях кристаллы, судя по наблюдениям, преимущественно разрастаются с 2D анизотропией роста в направлениях плоскости (001) на поверхности жидкой фазы, поскольку рост по толщине лимитируется ограниченным количеством вещества (тонкий слой капли) и максимумом движущей силы кристаллизации на внешнем краю капли, где имеет место максимальная кривизна поверхности и, соответственно, максимальный поток испаряющихся молекул растворителя.

Пунктирные кривые на рисунке 4.5, а – результат расчёта ΔG для случая, когда поверхностное натяжение насыщенного раствора толуола несколько изменяется из-за наличия в атмосфере насыщенных паров изопропанола. В этом случае работа образования зародыша A_N увеличивается относительно прежних значений почти на 10% (рисунок 4.4, в), что должно приводить к уменьшению скорости образования зародышей почти в три раза. Данным результатом, можно объяснить причину улучшения качества кристаллических пленок пара-кватерфенила, образующихся на границе раздела раствор – воздух в процессе диффузии паров осадителя – изопропанола – в сравнении с методом выращивания при изотермическом испарении растворителя: наблюдается значительное уменьшение числа образуемых центров роста на поверхности раствора, а также не возникает пояс паразитных кристаллов на стенках ротового сосуда в области их контакта с жидкой фазой.

График зависимости работы образования зародыша кристалла $4P$ на границе жидкость – воздух в зависимости от поверхностного натяжения раствора при относительном пересыщении 20% (рисунок 4.5, б) показывает, что образование зародышей на границе раствора с воздухом облегчено для растворителей с более высоким поверхностным натяжением (толуол, ХБ, ДМФА, ЗХБ), в сравнении с такими растворителями, как *n*-гексан, ацетон и спирты (таблица А1). Заметим, что для растворителей с низким поверхностным натяжением (*n*-гексан, ацетон и спирты) зарождение и рост кристаллов на границе раздела жидкость – воздух экспериментально не наблюдалось.

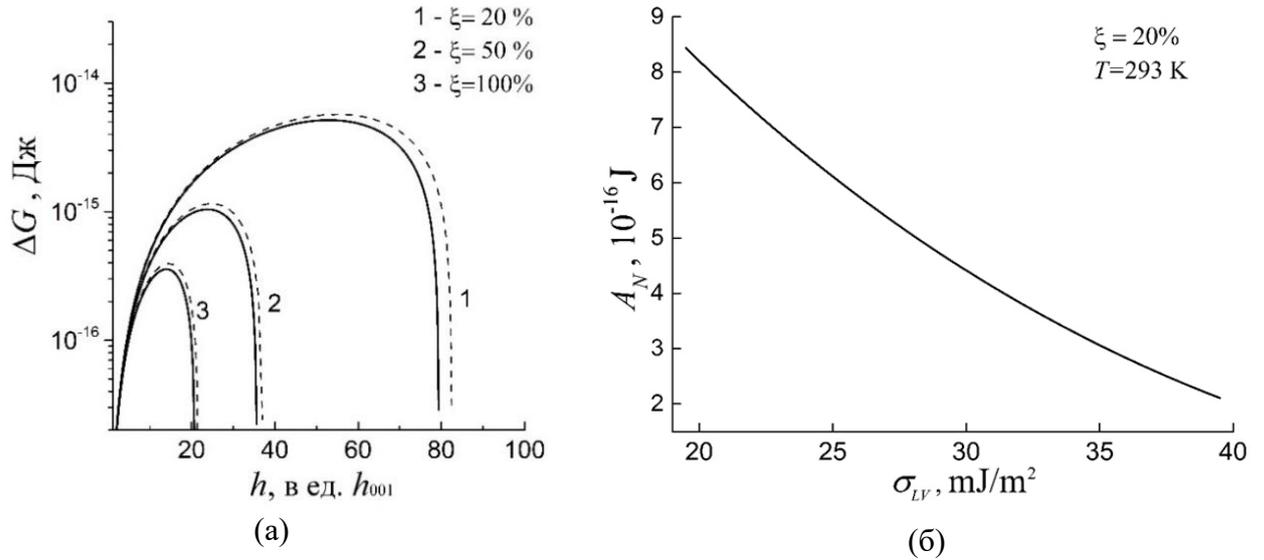


Рисунок 4.5 - а – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса ΔG от толщины зародыша кристалла 4Р при разных пересыщениях раствора (пунктирные линии – значения в условии атмосферы, дополнительно насыщенном парами изопропанола); б – зависимость работы образования зародыша кристалла 4Р от поверхностного натяжения раствора

Рассмотрим термодинамику гетерогенного образования плоского зародыша кристалла на поверхности развитой грани (001) кристалла. Данный процесс моделирует послойный рост кристаллов нормально грани (001) при 2D-зародышевом механизме образования новых слоев (рисунок 4.3, в). Изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша нового слоя кристалла на грани (001) запишем следующим образом:

$$\Delta G_{2D} = -\left(\frac{B \cdot l_1^2 h}{\Omega}\right) \Delta \mu + B \cdot \sigma_{001}^L \cdot l_1^2 + 2(\sigma_{100}^L + 2A \cdot \sigma_{110}^L) l_1 h \quad (4.9)$$

Используя вышеприведённые рассуждения, выражения для размеров критического зародыша в данном случае будут иметь следующий вид:

$$l_{1c} = \frac{2\Omega}{B \cdot \Delta \mu} (\sigma_{100}^L + 2A \sigma_{110}^L), \quad h_c = \frac{2\Omega}{\Delta \mu} \sigma_{001}^L. \quad (4.10)$$

С учетом уравнения Юнга (4.6) получим:

$$l_{1c} = \frac{2\Omega}{B \cdot \Delta \mu} (\sigma_{100}^V + 2A \sigma_{110}^V - \sigma_{LV} (1 + 2A)), \quad h_c = \frac{2\Omega}{\Delta \mu} (\sigma_{001}^V - \sigma_{LV}). \quad (4.11)$$

Как видно, в данном случае критическая толщина зародыша нового слоя на грани (001) для одних и тех же параметров в 2 раза ниже, чем при образовании

зародыша кристалла на границе фаз жидкость – воздух. Соответственно в 2 раза будет выше соотношение длин сторон l_{1c}/h_c , характеризующее анизотропию формы зародыша кристалла.

На рисунке 4.4, б представлен график зависимости критической толщины зародыша нового слоя кристаллов линейных олигофениленов от относительного пересыщения раствора толуола. Как видно из данного рисунка, при пересыщениях $\xi \geq 1000\%$ зародыши нового слоя будут иметь минимальную толщину в один монослой. При пересыщении 100% толщина критического зародыша нового слоя для 2Р - 10 монослоев, для 6Р – 7 монослоев.

Проанализируем изменение свободной энергии Гиббса при гомогенном образовании из паровой фазы кристаллического зародыша кристалла в форме, аналогичной ранее рассмотренной (рисунок 4.3, а):

$$\Delta G = -\left(\frac{B \cdot l_1^2 h}{\Omega}\right) \Delta \mu_{\text{vap}} + 2B \cdot \sigma_{001}^V \cdot l_1^2 + 2(\sigma_{100}^V + 2A \cdot \sigma_{110}^V) l_1 h, \quad (4.12)$$

В условии слабого изменения давления насыщенных паров в области между источником вещества и зоной осаждения кристаллов величину движущей силы кристаллизации $\Delta \mu_{\text{vap}}$ можно записать в приближенном виде [232]:

$$\Delta \mu_{\text{vap}} \approx \frac{\Delta H_S \cdot \Delta T}{T_S} \quad (4.13)$$

где ΔH_S – энтальпия сублимация, T_S – температура источника вещества, ΔT – разница температур между источником вещества и точкой образования кристаллического зародыша. Критические размеры зародыша кристалла в данном случае определяются следующими выражениями:

$$l_{1c} = \frac{2\Omega}{B \cdot \Delta \mu_{\text{vap}}} (\sigma_{100}^V + 2A\sigma_{110}^V), \quad h_c = \frac{4\Omega}{\Delta \mu_{\text{vap}}} \sigma_{001}^V. \quad (4.14)$$

На рисунке 4.6, а представлены графики зависимости критической толщины h_c (4.14) зародышей кристаллов линейных олигофениленов от величины переохлаждения пара ΔT относительно соответствующей

температуры источника испаряющегося вещества. Для расчета были использованы экспериментальные значения температуры T_S для исследуемых линейных олигофениленов и сведения по энтальпии сублимации ΔH_S (таблицы 1.4 и 3.12).

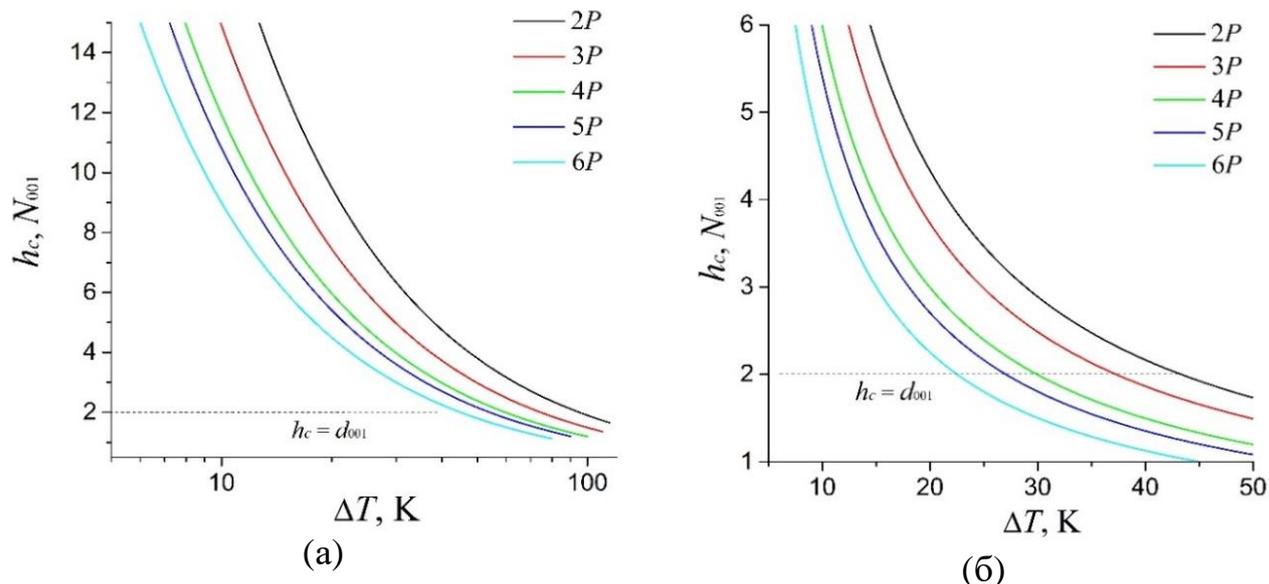


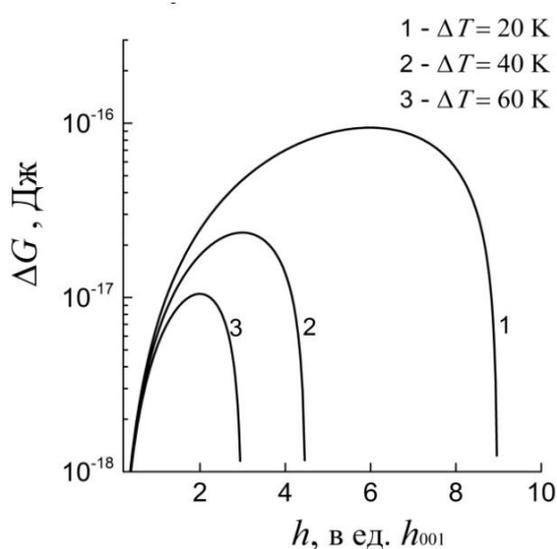
Рисунок 4.6 - Характеристики зародышеобразования кристаллов линейных олигофениленов в условиях ПФТ: зависимость толщины критического зародыша от переохлаждения насыщенного пара при гомогенном (а) и гетерогенном образовании нового слоя на поверхности развитой грани (001) кристалла (б)

В рассматриваемых условиях роста при одинаковом переохлаждении пара ΔT толщина критического зародыша уменьшается с увеличением длины молекулы (рисунок 4.6, а). Например, при переохлаждении пара $\Delta T = 30$ К толщина зародыша кристалла *пара*-сексифенила не превышает 3-х, а кристалла дифенила - шести соответствующих монослоев (001).

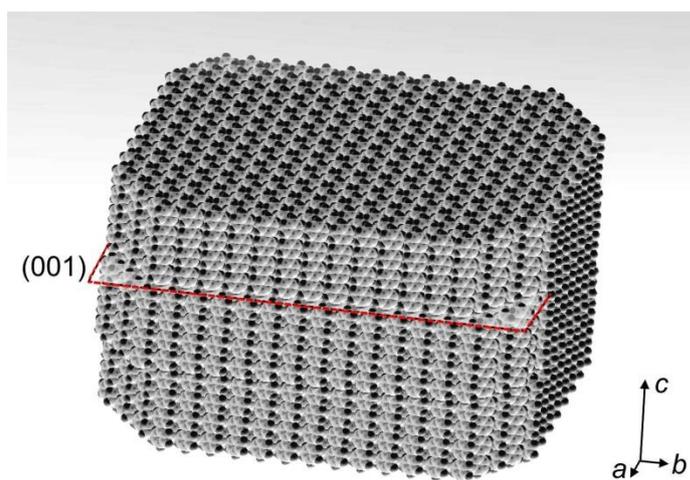
В таблице 4.3 приведены значения соотношений между длиной боковой стороны и толщиной кристаллических зародышей - l_l/h_c , образуемых из пара. Для используемых рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии граней анизотропия формы зародышей кристаллов линейных олигофениленов при образовании из пара приблизительно соответствует анизотропии формы зародышей при образовании из раствора на межфазной границе жидкость – пар. Также в таблице 4.3 приведены значения переохлаждений пара ΔT_c относительно текущей температуры T_S , при которых толщина критического зародыша достигает предельного значения в один

монослой в ориентации плоскости (001). С увеличением длины молекулы величина ΔT_c снижается. Согласно (4.14), для исследуемых линейных олигофениленов (кроме 2P) толщина критических зародышей, образуемых из паровой фазы гомогенно при наблюдаемых экспериментально переохлаждениях ΔT в пределах от 10 до 50 К, варьируется соответственно в диапазоне от 10-15 до 2-5 монослоев толщиной h_{001} (рисунок 4.6, а).

На рисунке. 4.7, а представлен график зависимости величины ΔG от толщины зародыша кристалла 4P при переохлаждениях пара $\Delta T = 20, 40$ и 60 К относительно температуры источника вещества $T_S = 523$ К. В рассматриваемом диапазоне значений ΔT толщина критического зародыша кристалла *пара*-кватерфенила на порядок меньше, чем при образовании из растворов в толуоле в диапазоне пересыщений от 20 до 100% (рисунок 4.5, а). Например, при переохлаждении $\Delta T = 40$ К в наших условиях наблюдался рост крупных кристаллических образцов, а оценочная толщина критического зародыша 4P, образованного гомогенно, составила всего $3h_{001}$. В качестве наглядного примера на рисунке 4.7, б представлена 3D модель такого кристаллического зародыша, построенная с учетом соотношения между его высотой и толщиной.



(а)



(б)

Рисунок 4.7 - а – Графики зависимости функции ΔG от толщины зародыша кристалла 4P в полулогарифмических координатах для различных переохлаждений пара ΔT относительно равновесной температуры $T_S = 523$ К; б - 3D модель критического зародыша кристалла *пара*-кватерфенила, образованного из паровой фазы гомогенно при $\Delta T = 40$ К

В случае послойного роста кристаллов в условиях ПФТ по механизму 2D-зарождения нового слоя на поверхности развитой грани (001) изменение энергии Гиббса для зародыша в текущей геометрии можно записать следующим образом:

$$\Delta G_{2D} = -\left(\frac{B \cdot l_1^2 h}{\Omega}\right) \Delta \mu + B \cdot \sigma_{001}^V \cdot l_1^2 + 2(\sigma_{100}^V + 2A \cdot \sigma_{110}^V) l_1 h. \quad (4.15)$$

Соответствующие критические размеры зародыша нового слоя имеют вид:

$$l_{1c} = \frac{2\Omega}{B \cdot \Delta \mu_{\text{vap}}} (\sigma_{100}^V + 2A \sigma_{110}^V), \quad h_c = \frac{2\Omega}{\Delta \mu_{\text{vap}}} \sigma_{001}^V, \quad (4.16)$$

Критическая толщина h_c зародыша в данном случае также в 2 раза меньше, чем при гомогенном образовании при одинаковой движущей силе кристаллизации. В качестве примера на рисунке. 4.6, б представлены графики зависимости $h_c=f(\Delta T)$ для зародышей кристаллов исследуемых олигофениленов. Согласно расчетам, для образования монослойных островков на поверхности грани необходимо переохлаждение пара более 23 К для 6Р и более 45 К для 2Р.

Выполнен анализ параметров зародышеобразования кристаллов антрацена из раствора в толуоле на границе жидкость - воздух при 293 К (4.7) с использованием экспериментальных данных о поверхностном натяжении растворов (таблица 4.1) и поверхностной энергии грани (001) (таблица 4.2). Полученные результаты представлены в работе [А8].

На рисунке 4.8, а представлен график зависимости критических размеров зародыша в зависимости от пересыщения раствора. Отношение длины критического зародыша к его толщине $l_c/h_c \approx 2$. Внизу на графике пунктирной линией представлена зависимость толщины зародыша кристалла, определённая с использованием экспериментальной оценки поверхностной энергии грани (001). Как видно, в данном случае толщина критического зародыша в два раза меньше, чем для рассчитанного методом OPLS значения.

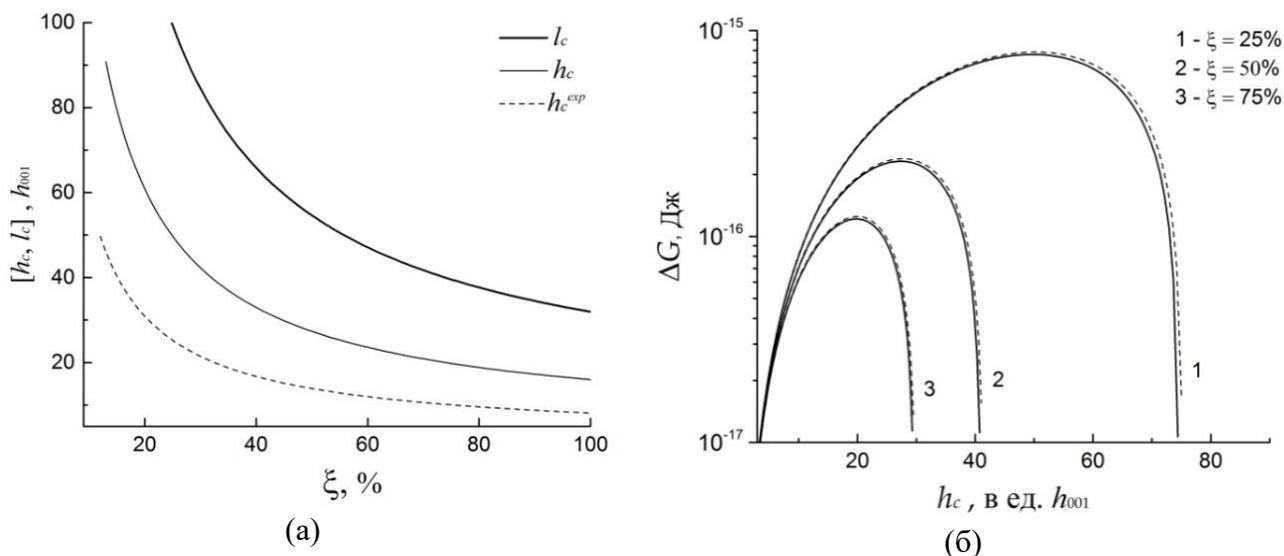


Рисунок 4.8 - Характеристики зародышеобразования кристаллов антрацена из раствора в толуоле на границе раздела жидкость – воздух при 293 К: а – графики зависимости критического размера зародыша кристалла от относительного пересыщения раствора; б - зависимость функции ΔG от толщины зародыша h_c при разных значениях относительного пересыщения ξ раствора (линейные размеры в ед. толщины монослоя $h_{001} = 0.92 \text{ нм}$).

Из анализа изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от толщины зародыша при нескольких значениях относительного пересыщения ξ раствора в толуоле при 293 К (рисунок 4.8, б) видно, что при увеличении пересыщения от 25 до 75% энергетический барьер для образования зародыша уменьшается в 6.5 раз, а его толщина при этом снижается в 2.5 раза: от 50 до 25 монослоев (001). Пунктирные кривые на рисунке 4.8, б – это расчет ΔG для раствора в толуоле в атмосфере смеси насыщенных паров толуола и изопропанола (таблица 4.1). В этом случае работа образования зародыша для соответствующих значений ξ увеличивается относительно исходных значений почти на 3%, что также указывает на снижение частоты образования новых зародышей. Как было замечено ранее, этот эффект, возможно, объясняет подавление паразитного пояса кристаллов на поверхности ростового сосуда в области его контакта с раствором, при выращивании кристаллов антрацена в условиях медленной диффузии паров изопропанола в раствор.

Рассмотрим параметры зародышеобразования кристаллов линейных аценов в условиях роста из паровой фазы, рассчитанные по (4.12) -(4.14). На рисунке 4.9, а представлены графики зависимости толщины критического

зародыша кристаллов линейных аценов от величины переохлаждения пара ΔT при гомогенном зарождении из паровой фазы при соответствующих экспериментальных значениях равновесной температуры источника T_s (таблица 4.3). Для линейных аценов по мере увеличения длины молекулы при фиксированном переохлаждении толщина зародыша h_c также снижается.

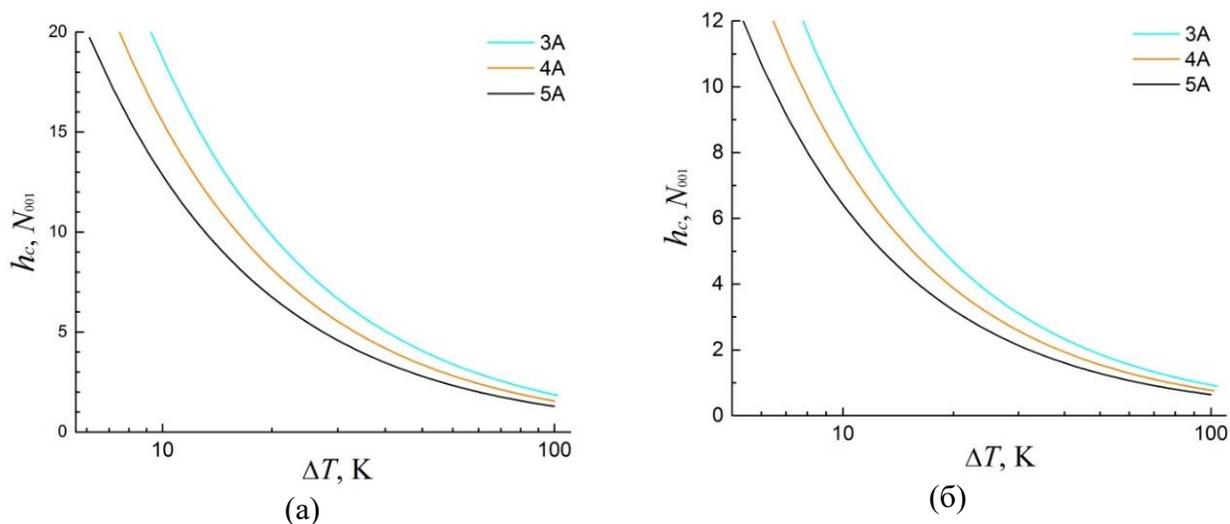


Рисунок 4.9 - Зависимость толщины критического зародыша кристаллов линейных аценов, образованных в условиях ПФТ, от переохлаждения пара при гомогенном (а) и гетерогенном образовании нового слоя на развитой грани (001) кристалла (б).

На рисунке 4.9, б представлены графики зависимости толщины $h_{c/2D}$ критического зародыша нового слоя, образующегося гетерогенно на поверхности развитой грани (001) кристалла от переохлаждения пара. В этом случае также наблюдается уменьшение толщины зародыша с ростом длины молекулы, однако в сравнении с гомогенным зародышеобразованием критическая толщина нового слоя на поверхности кристалла в два раза ниже, как следует из (4.16).

В таблице 4.4 представлены значения толщин $h_{c/3D}$ и $h_{c/2D}$ критических зародышей кристаллов при гомогенном ($h_{c/3D}$) и гетерогенном зарождении на поверхности грани (001) ($h_{c/2D}$), которые определены при переохлаждении $\Delta T_{1/2}$, соответствующем температурному полю в центре между двумя температурными зонами (горячей и холодной). В данных условиях наблюдался рост наиболее крупных кристаллов. Для экспериментальных условий выращивания кристаллов антрацена, тетрацена и пентацена в двузонном

температурном поле термодинамическая модель дает значение толщин гомогенно образованных зародышей $h_{c/3D}$ от 7 до 3 монослоев. При двумерном образовании зародышей новых слоев на грани (001) критическая толщина нового слоя или высота ступени роста в данных условиях для кристаллов антрацена, тетрацена и пентацена снижается от 3 до 1 монослоя соответственно. Возвращаясь к экспериментальным данным по росту кристаллов, отметим, что при исследовании поверхностной микро-морфологии развитой грани выращенного из пара кристалла пентацена методом АСМ наблюдается система элементарных ступеней роста высотой в один монослой (рисунок. 3.28, а).

В таблице 4.4 также приведены оценочные значения критических переохлаждений пара ΔT_c и $\Delta T_{c/2D}$, при которых зародыши новых кристаллов и новых слоев на грани (001) соответственно будут образовываться с минимальной толщиной в один монослой. Как видно, приведенные оценочные значения ΔT_c несколько выше определённых экспериментально граничных переохлаждений при образовании кристаллов антрацена и тетрацена (рисунок 3.22, б, в), а значения $\Delta T_{c/2D}$, судя по наблюдениям, реализуются в процессе роста кристаллов в промежутке между «холодной» и «горячей» зонах в двузонном тепловом поле.

Таблица 4.4 - Параметры зародышеобразования кристаллов линейных аценов из раствора в толуоле на границе жидкость - воздух при 293 К и пара для экспериментальных условий роста: C_c – критическая концентрация пересыщенного раствора, при которой $h_c < 2h_{001}$; ΔT_c и $\Delta T_{c/2D}$ – критическое переохлаждение пересыщенного пара, при котором $h_c, h_{c/2D} < 2h_{001}$; T_s – равновесная температура источника вещества в условиях градиентного метода ПФТ (или T_1 в условиях двузонного метода); $\Delta T_{1/2}$ – переохлаждение в центре между горячей и холодной зонами

nA	l_c/h_c		C_c г/л	T_s , К	$\Delta T_{1/2}$, К	$h_{c/3D}$, N_{001}	$h_{c/2D}$, N_{001}	ΔT_c , К	$\Delta T_{c/2D}$, К
	раствор	пар							
2A	2.15	1.32	-	343	15	9	4	72	36
3A	1.97	1.25	-	433	25	7	3	94	47
4A	4.65	2.6	36	533	35	4	2	78	39
5A	-	2.85	-	563	35	3	1	65	33

Рассмотрим ситуацию, когда зародыш кристалла образуется из паровой фазы гетерогенно на подложке с поверхностной энергией σ_{sv} . В данном случае выражение для критической длины l_{lc} будет иметь вид аналогичный (4.14), а критическая толщина зародыша будет определяться выражением

$$h_c = \frac{2\Omega}{\Delta\mu_{\text{vap}}} (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^S - \sigma_{sv}), \quad (4.17)$$

где σ_{001}^S - межфазная поверхностная энергия на границе развитой грани кристалла (001) и подложки. Если допустить, что граница метастабильности переохлажденного пара соответствует минимальной толщине зародыша в один монослой - h_{001} , тогда для граничного переохлаждения ΔT_m из (4.17) можно получить оценочное выражение, учитывающее равновесную температуру насыщенного пара T_s и поверхностные свойства кристалла и подложки:

$$\Delta T_m = \frac{2\Omega T_s}{\rho h_{001} \Delta H_s} (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^S - \sigma_{sv}). \quad (4.18)$$

Например, используя данные о граничных переохлаждениях насыщенных паров антрацена (рисунок 3.22, б; $\Delta T_m = 65$ К, $T_s = 443$ К) в условиях осаждения на подложку из алюминиевой фольги, для которой методом контактного угла смачивания капель воды ($\theta_s = 81.5^\circ$) определено значение $\sigma_{sv} \approx 78$ мДж/м², при $\sigma_{001}^V = 49$ мДж/м² (таблица 4.2), получим оценку для величины межфазного поверхностного натяжения на границе подложка – кристалл: $\sigma_{001}^S \sim 75$ мДж/м².

Итак, рассмотренная анизотропная классическая модель нуклеации даёт представление о масштабе и форме образуемых кристаллических зародышей в растворе и паровой фазе в условиях роста кристаллов линейных олигофениленов и аценов в зависимости от степени пересыщения раствора или величины переохлаждения пара относительно равновесной температуры в области источника вещества, соответственно. При выращивании кристаллов методом парового физического транспорта при слабом изменении давления насыщенных паров и большом температурном градиенте в рамках рассматриваемой нуклеационной модели основным фактором, влияющим на

параметры гомогенного зародышеобразования, выступает переохлаждение пара относительно источника вещества, а также характер взаимодействия осаждающегося вещества и материала подложки, что определяется межфазной поверхностной энергией развитой грани кристалла и подложки. Предложенная термодинамическая модель позволяет оценить условия, в которых могут образовываться зародыши с минимальной толщиной в один монослой, что представляет интерес для получения ультратонких кристаллов, а также для выращивания кристаллов с молекулярно-гладкой поверхностью, послойный рост которой осуществляется по механизму двумерного зародышеобразования. При увеличении количества n сопряженных звеньев линейных молекул увеличивается степень анизотропии (отношение параметров l_{1c}/h_c и $l_{1c}/h_{c/2D}$) зародышевых кристаллов.

Выводы к главе 4

1. Методом висючей капли определено поверхностное натяжение растворов *пара*-терфенила, *пара*-кватерфенила и антрацена в толуоле в состоянии близком к насыщенному. В сравнении с чистым толуолом поверхностное натяжение насыщенных растворов антрацена (10 г/л) и *пара*-терфенила (8 г/л) в толуоле снижается приблизительно на 10 %. Для насыщенного раствора в толуоле *пара*-кватерфенила (0.2 г/л) имеет место снижение поверхностного натяжения чуть менее, чем на 5%. Установлено, что наличие в паровой фазе насыщенных паров изопропанола приводит к снижению поверхностного натяжения чистого толуола на ~10%, раствора толуола, насыщенного 4Р, на ~ 6%, а растворов толуола, насыщенных 3Р и 3А – приблизительно на 1.5-2% (при комнатной температуре). Т. о., наличие паров изопропилового спирта, сольватофобного по отношению в растворенным веществам, в данном случае сильнее влияет на поверхностное натяжение раствора менее растворимого соединения, и может существенно воздействовать на рост кристаллов.

2. Впервые получены экспериментальные значения поверхностной энергии развитой грани (001) выращенных кристаллов исследуемых веществ методом контактного угла смачивания капель дистиллированной воды.
3. В приближении метода атомного силового поля OPLS, используя данные по структуре кристаллов, определена поверхностная энергия граней (100), (010), (110) и (001) кристаллов исследуемых веществ. Для *para*-квинкифенила результаты были получены впервые. Рассчитанные методом OPLS значения поверхностной энергии грани (001) в сравнении с литературными данными оказались более близкими к установленным экспериментальным значениям, определённым методом контактного угла смачивания. Используя принцип Гиббса – Кюри – Вульфа, предсказаны равновесные формы кристаллов исследуемых веществ.
4. Впервые проведен термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов из раствора в толуоле на границе раздела жидкость – воздух и из паровой фазы с учетом анизотропии поверхностной энергии для граней (100), (010), (110) и (001). Определены критические размеры зародышей кристаллов, образуемых гетерогенно на границе раздела раствор - воздух, гомоэпитаксиально на поверхности грани (001) в растворе и паровой фазе, гомогенно и гетерогенно из пара. Установлено, что с ростом числа сопряженных звеньев n в структуре молекул исследуемых веществ увеличивается степень анизотропии формы зародышевых кристаллов (отношение длины к толщине зародыша) и уменьшается их критическая толщина в условиях с одинаковой движущей силой кристаллизации. Определены граничные переохлаждения, при которых толщина критического зародыша соответствует минимально возможному значению - толщине мономолекулярного слоя. Расчеты показали, что при образовании зародыша на развитой грани кристалла (001) (гомоэпитаксия) его критическая толщина в два раза меньше, чем при образовании отдельного зародыша из раствора на поверхности раздела жидкость – воздух или из паровой фазы. Полученные результаты термодинамического моделирования параметров

зародышеобразования представляют интерес для анализа процессов образования и роста ультратонких монокристаллических пленок из растворов и паровой фазы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Уточнены параметры фазовых переходов и исследована термическая стабильность при нагреве методами ДСК и ТГА для олигофениленов (3Р, 4Р, 5Р) и аценов (4А, 5А). Показано, что тетрацен и пентацен в процессе нагревания вблизи температуры плавления разлагаются, а линейные олигофенилены стабильны при расплавлении.
2. Для исследуемых соединений (кроме пентацена и *para*-сексифенила) определены эффективные методы и установлены условия для выращивания из растворов пластинчатых монокристаллов сантиметрового масштаба. Для тетрацена, *para*-кватерфенила и *para*-квинкифенила впервые методами роста из растворов получены монокристаллические образцы сантиметрового масштаба. Экспериментально и теоретически исследована растворимость кристаллов в растворах толуола.
3. Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях метода парового физического транспорта. На примере линейных аценов (нафталин, антрацен, тетрацен) для малых интервалов температур определены значения энтальпии сублимации, которые хорошо согласуются с литературными данными.
4. Определены условия выращивания кристаллов сантиметрового масштаба в методе парового физического транспорта. Исследования по выращиванию кристаллов в двузонном поле температур показали существенное улучшения ростовых характеристик в сравнении с ростом в градиентном тепловом поле. Для высших представителей исследуемых гомологических семейств - пентацена, *para*-квинкифенила и *para*-сексифенила - с помощью данного способа впервые получены образцы пластинчатых кристаллов с рекордными размерами. Обнаружено, что при выращивании кристаллов пентацена методом парового физического транспорта образуются кристаллы с различной морфологией, окраской и химическим составом.

5. Для кристаллов линейных аценов и олигофениленов (кроме *пара*-сексифенила) методом монокристалльной рентгеновской дифракции уточнено кристаллическое и молекулярное строение при 85 и 295 К. Для олигофениленов впервые получены детальные сведения о молекулярном строении при низких температурах. Показано, что при охлаждении до 85 К структура кристаллов аценов не изменяется, а кристаллы олигофениленов (*пара*-терфенил, *пара*-кватерфенил, *пара*-квинкифенил) претерпевают фазовый переход из моноклинной в триклинную модификацию со значительным увеличением объема элементарной ячейки, при этом конформация молекул линейных олигофениленов переходит из плоской формы в состояние со значительной разориентацией фенильных групп. Установлено, что образующиеся при выращивании кристаллов пентацена коричневые игольчатые кристаллы состоят из молекул нового производного пентацена – 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена, структура кристаллов которого решена впервые.

6. Впервые получены экспериментальные значения поверхностной энергии развитой грани (001) выращенных кристаллов исследуемых веществ методом контактного угла смачивания. В приближении метода атомного силового поля OPLS определена поверхностная энергия граней (100), (010), (110) и (001) кристаллов и предсказаны их равновесные формы.

7. Для исследуемых гомологических семейств линейных молекул впервые проведен термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов из раствора толуола на границе раздела жидкость – воздух и из паровой фазы с учетом анизотропии поверхностной энергии для граней (100), (010), (110) и (001). Определены критические размеры зародышей кристаллов, образуемых гетерогенно на границе раздела раствор - воздух, гомогенно и гетерогенно из паровой фазы и гомоэпитаксиально на поверхности грани (001) в экспериментальных условиях роста. Установлено, что с ростом числа сопряженных звеньев n в структуре молекул исследуемых веществ при одинаковой движущей силе кристаллизации для критических зародышей кристаллов увеличивается степень анизотропии формы (отношение длины к

толщине зародыша) и уменьшается их толщина относительно количества монослоев в ориентации (001). Определены граничные условия (предельные пересыщение раствора и переохлаждение пара), при которых толщина критических зародышей соответствует минимально возможному значению - толщине мономолекулярного слоя.

8. Впервые в рамках систематического подхода установлены различия в поведении аценов и олигофениленов при кристаллизации. Попарное сравнение между собой молекул из двух семейств с равным количеством сопряженных звеньев n позволяет заключить, что в приблизительно одинаковых условиях роста кристаллы аценов, как правило, формируются с лучшим морфологическим качеством и с более высокими максимальными размерами, чем олигофенилены. Различие особенно проявляется в методе парового физического транспорта: наличие огранки боковых сторон для первых и отсутствие таковой у вторых. Можно предположить, что наблюдаемая особенность роста кристаллов олигофениленов связана с эффектом конформационной гибкости молекул, что обуславливает нестабильное поведение кристаллической структуры по температуре, в отличие от аценов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность коллективу лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН: д. х. н. О. В. Борщеву, к. х. н. М. С. Скоротецкому и чл.-корр. РАН С. А. Пономаренко за предоставленные для исследований соединения высших линейных олигофениленов и обсуждение полученных результатов при подготовке совместных публикаций. Автор выражает искреннюю признательность коллективу лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН: И. А. Верину, Т. А. Сорокину и особенно д. х. н. Н. И. Сорокиной за проведение, обработку и анализ данных монокристалльных рентгеноструктурных экспериментов, а также обсуждение полученных результатов при подготовке совместных публикаций. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории процессов кристаллизации ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН: к. ф.-м. н. В. В. Гребеневу и М. С. Лясниковой за исследования материалов методами ДСК и ТГА. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории самоорганизации наночастиц и фотоники микроансамблей наночастиц ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН: к. ф.-м. н. П. В. Лебедеву-Степанову и А. С. Степко за расчеты поверхностных свойств кристаллов методом OPLS, Г. А. Юрасику за исследования поверхностной микро-морфологии кристаллов методом АСМ, анализ спектров поглощения и люминесценции растворов тетрацена, за совместные исследования роста кристаллических пленок на подложках при высыхании капель раствора, а также обсуждение полученных результатов при подготовке совместных публикаций. Автор выражает особую благодарность П. В. Лебедеву-Степанову за вывод аналитического выражения для определения энтальпии сублимации в квазистационарном приближении для малых температурных интервалов. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории процессов кристаллизации за всестороннюю поддержку на всех этапах исследования и подготовки рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kloc C., Simpkins P.G., Siegrist T., Laudise R.A. Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of α -hexathiophene // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 182, No. 3–4. – P. 416–427.
2. Inada Y., Yamao T., Inada M., Itami T., Hotta S. Giant organic single-crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer toward device applications // *Synthetic Metals*. – 2011. – V. 161, No. 17–18. – P. 1869–1877.
3. Mcginness J., Corry P., Proctor P. Amorphous semiconductor switching in melanins // *Science*. – 1974. – V. 183, No. 4127. – P. 853–855.
4. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1977. No. 16. – P. 578–480.
5. Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene // *Physical Review Letters*. – 1977. – V. 39, No. 17. – P. 1098–1101.
6. Chiang C.K., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene // *The Journal of Chemical Physics*. – 1978. – V. 69, No. 11. – P. 5098–5104.
7. Müllen K., Klarner G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach* // *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. New York ; Chichester ; Brisbane ; Singapore ; Toronto: Wiley-VCH Verlag GmbH, – 2007. 1–599 p.
8. Podzorov V., Sysoev S.E., Loginova E., Pudalov V.M., Gershenson M.E. Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility ~ 8 cm²/Vs // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83, No. 17. – P. 3504–3506.
9. Yamao T., Miki T., Akagami H., Nishimoto Y., Ota S., Hotta S. Direct formation of thin single crystals of organic semiconductors onto a substrate // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19, No. 15. – P. 3748–3753.
10. Kudryashova L.G., Kazantsev M.S., Postnikov V.A., Bruevich V. V.,

- Luponosov Y.N., Surin N.M., Borshchev O. V., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Y. Highly Luminescent Solution-Grown Thiophene-Phenylene Co-Oligomer Single Crystals // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – V. 8, No. 16. – P. 10088–10092.
11. Wang C., Dong H., Jiang L., Hu W. Organic semiconductor crystals // *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, – 2018. – V. 47, No. 2. – P. 422–500.
 12. Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., Bruevich V.V., Pereverzev A.Y., Kudryashova L.G., Sobornov V.V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., Paraschuk D.Y. Molecularly smooth single-crystalline films of thiophene-phenylene co-oligomers grown at the gas-liquid interface // *Crystal Growth and Design*. – 2014. – V. 14, No. 4. – P. 1726–1737.
 13. Kuimov A.D., Becker C.S., Koskin I.P., Zhaguparov D.E., Sonina A.A., Shundrina I.K., Sherin P.S., Kazantsev M.S. 2-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)pyridine as a new functional block for aggregation induced emissive and stimuli-responsive materials // *Dyes and Pigments*. Elsevier Ltd, – 2020. – V. 181, No. June. – P. 108595.
 14. Robertson J.M., Sinclair V.C., Trotter J. The crystal and molecular structure of tetracene // *Acta Crystallographica*. International Union of Crystallography, – 1961. – V. 14, No. 7. – P. 697–704.
 15. Jiang L., Dong H., Meng Q., Li H., He M., Wei Z., He Y., Hu W. Millimeter-sized molecular monolayer two-dimensional crystals // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23, No. 18. – P. 2059–2063.
 16. Kim D.H., Han J.T., Park Y.D., Jang Y., Cho J.H., Hwang M., Cho K. Single-crystal polythiophene microwires grown by self-assembly // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, No. 6. – P. 719–723.
 17. Birks J.B. *The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation* // Pergamon Press. – 1967.

18. Burdett J.J., Bardeen C.J. Quantum beats in crystalline tetracene delayed fluorescence due to triplet pair coherences produced by direct singlet fission // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134, No. 20. – P. 8597–8607.
19. Yanagi H., Tamura K., Tanaka Y., Sasaki F. Optically pumped lasing from single-crystal cavity of p-phenylene oligomer // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. IOP Publishing, – 2014. – V. 5, No. 4. – P. 045013.
20. Matsukawa T., Yoshimura M., Uchiyama M., Yamagishi M., Nakao A., Takahashi Y., Takeya J., Kitaoka Y., Mori Y., Sasaki T. Polymorphs of rubrene crystal grown from solution // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 49, No. 8 PART 1.
21. Shang H., Wang H., Gao N., Shen F., Li X., Ma Y. Large organic single crystal sheets grown from the gas-liquid and gas-liquid-solid interface // *CrystEngComm*. – 2012. – V. 14, No. 3. – P. 869–874.
22. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Гребенев В.В., Лясникова М.С., Борщев О.В., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. Рост из раствора, структура и оптические свойства монокристаллических пленок пара-кватерфенила // *Кристаллография*. – 2018. – Т. 63. №. 1. – С. 152–162.
23. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A., Lyasnikova M.S., Grebenev V.V., Voloshin A.E., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. Highly luminescent crystals of a novel linear π -conjugated thio-phene-phenyl-ene co-oligomer with a benzo-thia-diazole fragment // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2019. – V. 75. – P. 1076–1085.
24. Horowitz G., Bachet B., Yassar A., Lang P., Demanze F., Fave J.L., Gamier F. Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7, No. 7. – P. 1337–1341.
25. Fichou D., Bachet B., Demanze F., Billy I., Horowitz G., Gamier F. Growth

- and structural characterization of the quasi-2D single crystal of α -octithiophene // *Advanced Materials*. – 1996. – V. 8, No. 6.
26. Jones K.H. Anthracene and Anthracene-Tetracene Crystals from Vapor // *Molecular Crystals*. – 1968. – V. 3, No. 3. – P. 393–396.
 27. Frankevich E., Maruyama Y., Ogata H. Mobility of charge carriers in vapor-phase grown C60 single crystal // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – V. 214, No. 1. – P. 39–44.
 28. Ichikawa M., Hibino R., Inoue M., Haritani T., Hotta S., Koyama T., Taniguchi Y. Improved crystal-growth and emission gain-narrowing of thiophene/phenylene co-oligomers // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15, No. 3. – P. 213–217.
 29. Niemax J., Pflaum J. Bulk crystals of tetracene grown by the vapor-Bridgman technique // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87, No. 24. – P. 1–3.
 30. Laudise R.A., Kloc C., Simpkins P.G., Siegrist T. Physical vapor growth of organic semiconductors // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – V. 187, No. 3–4. – P. 449–454.
 31. Kazantsev M.S., Beloborodova A.A., Kuimov A.D., Koskin I.P., Frantseva E.S., Rybalova T. V., Shundrina I.K., Becker C.S., Mostovich E.A. Synthesis, luminescence and charge transport properties of furan/phenylene co-oligomers: The study of conjugation length effect // *Organic Electronics*. Elsevier, – 2018. – V. 56, No. January. – P. 208–215.
 32. Kazantsev M.S., Beloborodova A.A., Frantseva E.S., Rybalova T. V., Konstantinov V.G., Shundrina I.K., Paraschuk D.Y., Mostovich E.A. Methyl substituent effect on structure, luminescence and semiconducting properties of furan/phenylene co-oligomer single crystals // *CrystEngComm*. – 2017. – V. 19, No. 13. – P. 1809–1815.
 33. Wang H., Zhao Y., Xie Z., Wang H., Wang B., Ma Y. The thermodynamic characteristics of organic crystal growth by physical vapor transport: Towards high-quality and color-tunable crystal preparation // *CrystEngComm*. – 2014. – V. 16, No. 21. – P. 4539–4545.

34. Wang H., Xie Z.Q., Yang B., Shen F.Z., Li Y.P., Ma Y.G. Several slice-like organic crystals grown by the physical vapor transport method: Combining atomic force microscopy and X-ray diffraction to explore the characteristics of crystal formation // *CrystEngComm*. – 2008. – V. 10, No. 9. – P. 1252–1257.
35. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A., Lyasnikova M.S., Sorokin T.A., Freidzon A.Y., Stepko A.S., Borshchev O. V., Skorotetsky M.S., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. A new linear phenyloxazole–benzothiadiazole luminophore: crystal growth, structure and fluorescence properties // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2022. – V. 78, No. 2. – P. 261–269.
36. Kim H.S., Kim S., Koo J.Y., Choi H.C. Highly pure pentacene crystals grown by physical vapor transport: The critical role of the carrier gas // *Journal of Materials Chemistry C. Royal Society of Chemistry*, – 2021. – V. 9, No. 6. – P. 1911–1917.
37. Jiang H., Kloc C. Single-crystal growth of organic semiconductors // *MRS Bulletin*. – 2013. – V. 38, No. 1. – P. 28–33.
38. Lidberg R.L. Time-of-Flight Investigation of Charge Carrier Mobilities in Oligoacene Single Crystals. PhD Thesis. University of Minnesota, – 2017. 112 p.
39. Siegrist T., Kloc C., Laudise R.A., Katz H.E., Haddon R.C. Crystal growth, structure, and electronic band structure of α -4T polymorphs // *Advanced Materials*. – 1998. – V. 10, No. 5. – P. 379–382.
40. Jurchescu O.D., Baas J., Palstra T.T.M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84, No. 16. – P. 3061–3063.
41. McGhie A.R., Garito A.F., Heeger A.J. A gradient sublimer for purification and crystal growth of organic donor and acceptor molecules // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – V. 22, No. 4. – P. 295–297.
42. Wang H., Li F., Gao B., Xie Z., Liu S., Wang C., Hu D., Shen F., Xu Y., Shang H., Chen Q., Yuguang M., Sun H. Doped organic crystals with high efficiency,

- color-tunable emission toward laser application // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – V. 9, No. 11. – P. 4946–4950.
43. Nakanotani H., Saito M., Nakamura H., Adachi C. Emission color tuning in ambipolar organic singlecrystal field-effect transistors by dye-doping // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – V. 20, No. 10. – P. 1610–1615.
44. Selvakumar S., Sivaji K., Arulchakkaravarthi A., Balamurugan N., Sankar S., Ramasamy P. Growth of high-quality naphthalene single crystals using selective self-seeding vertical Bridgman technique (SSVBT) and its characterization // *Journal of Crystal Growth*. North-Holland, – 2005. – V. 282, No. 3–4. – P. 370–375.
45. Cui S., Liu Y., Li G., Han Q., Ge C., Zhang L., Guo Q., Ye X., Tao X. Growth Regulation of Pentacene-Doped p-Terphenyl Crystals on Their Physical Properties for Promising Maser Gain Medium // *Crystal Growth and Design*. – 2020. – V. 20, No. 2. – P. 783–792.
46. Дудник А.В., Андрющенко Л.А., Тарасов В.А., Курбатов Е.В. Детектор На Основе Монокристалла Активированного Паратерфенила И Кремниевого Фотоэлектронного Умножителя // *Приборы И Техника Эксперимента*. – 2015. – №. 2. – С. 41–46.
47. Hong I.H., Tan K.J., Toh M., Jiang H., Zhang K., Kloc C. Impurities in zone-refining anthracene crystals // *Journal of Crystal Growth*. Elsevier, – 2013. – V. 363. – P. 61–68.
48. Oxborrow M., Breeze J.D., Alford N.M. Room-temperature solid-state maser // *Nature*. – 2012. – V. 488, No. 7411. – P. 353–356.
49. Bhukkal S., Kumar B. Modified CZ technique for the growth of organic crystals having low melting point and high vapour pressure // *Journal of Crystal Growth*. Elsevier B.V., – 2020. – V. 535, No. January. – P. 125534.
50. Wilcox W.R., Friedenber R., Back N. Zone melting of organic compounds // *Chemical Reviews*. – 1964. – V. 64, No. 2. – P. 187–220.
51. Kotani M., Kakinuma K., Yoshimura M., Ishii K., Yamazaki S., Kobori T., Okuyama H., Kobayashi H., Tada H. Charge carrier transport in high purity

- perylene single crystal studied by time-of-flight measurements and through field effect transistor characteristics // *Chemical Physics*. – 2006. – V. 325, No. 1. – P. 160–169.
52. Tripathi A.K., Heinrich M., Siegrist T., Pflaum J. Growth and electronic transport in 9,10-diphenylanthracene single crystals - An organic semiconductor of high electron and hole mobility // *Advanced Materials*. – 2007. – V. 19, No. 16. – P. 2097–2101.
53. Prabhakaran S., Babu R.R., Velusamy P., Ramamurthi K. Studies on the growth, structural, optical, mechanical properties of 8-hydroxyquinoline single crystal by vertical Bridgman technique // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – V. 46, No. 11. – P. 1781–1785.
54. Ried W., Freitag D. Oligophenyle, Oligophenylene und Polyphenyle, eine Klasse thermisch sehr beständiger Verbindungen // *Angewandte Chemie*. – 1968. – V. 80, No. 22. – P. 932–942.
55. Красовицкий Б. М. Б.Б.М. Органические люминофоры. 2ое изд. Москва: Химия, – 1984. – 336 с.
56. Budakovsky S. V., Galunov N.Z., Karavaeva N.L., Kim J.K., Kim Y.K., Tarasenko O.A., Martynenko E. V. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2007. – V. 54, No. 6. – P. 2734–2740.
57. Stampfl J., Tasch S., Leising G., Scherf U. Quantum efficiencies of electroluminescent poly(para-phenylenes) // *Synthetic Metals*. – 1995. – V. 71, No. 1–3. – P. 2125–2128.
58. Piaggi A., Lanzani G., Bongiovanni G., Mura A. Emission properties of para-hexaphenyl polycrystalline films // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 1997. – V. 56, No. 16. – P. 10133–10137.
59. Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A., Steele W. V. The thermodynamic properties of biphenyl // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1989. – V. 21, No. 12.
60. Khimeche K., Dahmani A. Determination by DSC of solid-liquid diagrams for

- polyaromatic - 4,4'-diaminodiphenylmethane binary systems : Analysis in terms of modified UNIFAC // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – V. 84, No. 1. – P. 47–52.
61. Domalski E.S., Hearing E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1996. – V. 25, No. 1. – P. 1–525.
 62. Atake T., Chihara H. Heat capacity anomalies due to successive phase transitions in 1,1'-biphenyl // *Solid State Communications*. – 1980. – V. 35, No. 2. – P. 131–134.
 63. Saito K., Atake T., Chihara H. Incommensurate Phase Transitions and Anomalous Lattice Heat Capacities of Biphenyl // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1988. – V. 61, No. 3. – P. 679–688.
 64. Verevkin S.P. Thermochemistry of substituted benzenes. Experimental standard molar enthalpies of formation of o-, m-, and p-terphenyls and 1,3,5-triphenylbenzene // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1997. – V. 29, No. 12. – P. 1495–1501.
 65. Chang S.S. Heat capacity and thermodynamic properties of p-terphenyl: Study of order-disorder transition by automated high-resolution adiabatic calorimetry // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 79, No. 12. – P. 6229–6236.
 66. Smith G.W. PHASE BEHAVIOR OF SOME LINEAR POLYPHENYLS. // *Mol Cryst Liq Cryst*. – 1979. – V. 49 (Letter, No. 7. – P. 207–209.
 67. Saito K., Atake T., Chihara H. Thermodynamic Studies on Order-Disorder Phase Transitions of p -Terphenyl and p -Terphenyl- d 14 // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1988. – V. 61, No. 7. – P. 2327–2336.
 68. Cailleau H., Dworkin A. CALORIMETRIC STUDY OF THE PHASE TRANSITION OF PARA-TERPHENYL. // *Mol Cryst Liq Cryst*. – 1978. – V. 50, No. 1–4. – P. 217.
 69. Wąsicki J., Radomska M., Radomski R. Heat capacities of diphenyl, p-terphenyl and p-quaterphenyl from 180 K to their melting points // *Journal of Thermal Analysis*. – 1982. – V. 25, No. 2. – P. 509–514.

70. Saito K., Atake T., Chihara H. Molar heat capacity and thermodynamic properties of p-quaterphenyl // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1985. – V. 17, No. 6. – P. 539–548.
71. Lewis I.C., Kovac C.A. LIQUID CRYSTAL TRANSITIONS OF p-SEXIPHENYL. // *Molecular crystals and liquid crystals*. – 1979. – V. 51, No. 3–4. – P. 173–178.
72. Chickos J.S. A simple equilibrium method for determining heats of sublimation // *Journal of Chemical Education*. – 1975. – V. 52, No. 2. – P. 134–136.
73. Clark T., Knox T., MacKle H., McKervey M.A., Rooney J.J. Heats of sublimation of some cage hydrocarbons by a temperature scanning technique // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1975. – V. 71. – P. 2107–2110.
74. Berlman I.B. *Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules*. 2d ed. N.Y.: Academic Press: New York and London, – 1971. 473 p.
75. Wakayama N., Inokuchi H. Heats of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Molecular Packings // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1967. – V. 40, No. 10. – P. 2267–2271.
76. Hanshaw W., Nutt M., Chickos J.S. Hypothetical thermodynamic properties. subcooled vaporization enthalpies and vapor pressures of polyaromatic hydrocarbons // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2008. – V. 53, No. 8. – P. 1903–1913.
77. Roux M.V., Temprado M., Chickos J.S., Nagano Y. Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2008. – V. 37, No. 4. – P. 1855–1996.
78. Nijegorodov N.I., Downey W.S., Danailov M.B. Systematic investigation of absorption, fluorescence and laser properties of some p- and m-oligophenylenes // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2000. – V. 56, No. 4. – P. 783–795.
79. Gundlach D.J., Lin Y.Y., Jackson T.N., Schlom D.G. Oligophenyl-based organic thin film transistors // *Applied Physics Letters*. – 1997. – V. 71, No. 26.

- P. 3853–3855.
80. Kania S., Kondrasiuk J., Bąk G.W. Influence of ambient atmosphere on charge transport in polycrystalline thin films of three simple aromatic hydrocarbons // *European Physical Journal E*. – 2004. – V. 15, No. 4. – P. 439–442.
 81. Sharma B.L., Gupta S., Tandon S., Kant R. Physico-mechanical properties of naphthalene-acenaphthene eutectic system by different modes of solidification // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 111, No. 2–3. – P. 423–430.
 82. Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Steele W. V. Heat capacities, enthalpy increments, and derived thermodynamic functions for naphthalene between the temperatures 5 K and 440 K // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2002. – V. 34, No. 11.
 83. Rojas A., Orozco E. Measurement of the enthalpies of vaporization and sublimation of solids aromatic hydrocarbons by differential scanning calorimetry // *Thermochimica Acta*. – 2003. – V. 405, No. 1. – P. 93–107.
 84. Storoniak P., Krzymiński K., Bouzyk A., Koval'chuk E.P., Błazejowski J. Melting, volatilisation and crystal lattice enthalpies of acridin-9(10H)-ones // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2003. – V. 74, No. 2. – P. 443–450.
 85. Lisicki Z., Jamróz M.E. (Solid + liquid) equilibria in (polynuclear aromatic + tertiary amide) systems // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2000. – V. 32, No. 10. – P. 1335–1353.
 86. Fulem M., Laštovka V., Straka M., Růžička K., Shaw J.M. Heat capacities of tetracene and pentacene // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2008. – V. 53, No. 9. – P. 2175–2181.
 87. Nagano Y. Standard enthalpies of formation of phenanthrene and naphthacene // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2002. – V. 34, No. 3. – P. 377–383.
 88. Murray J.P., Cavell K.J., Hill J.O. A DSC study of benzoic acid: a suggested calibrant compound // *Thermochimica Acta*. – 1980. – V. 36, No. 1. – P. 97–101.
 89. Torres-Gómez L.A., Barreiro-Rodríguez G., Galarza-Mondragón A. A new

- method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry // *Thermochimica Acta*. – 1988. – V. 124, No. C. – P. 229–233.
90. Ambrose D., Lawrenson I.J., Sprake C.H.S. The vapour pressure of naphthalene // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1975. – V. 7, No. 12. – P. 1173–1176.
91. de Kruif C.G., Kuipers T., van Miltenburg J.C., Schaake R.C.F., Stevens G. The vapour pressure of solid and liquid naphthalene // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1981. – V. 13, No. 11. – P. 1081–1086.
92. Glukhova O.T., Arkhangelova N.M., Teplitsky A.B., Sukhodub L.F., Yanson I.K., Kamiński M. The low-temperature quartz resonator method for determination of the enthalpy of sublimation // *Thermochimica Acta*. – 1985. – V. 95, No. 1. – P. 133–138.
93. Grayson B.T., Fosbraey L.A. Determination of the vapour pressure of pesticides // *Pesticide Science*. – 1982. – V. 13, No. 3. – P. 269–278.
94. Nass K., Lenoir D., Kettrup A. Calculation of the Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by an Incremental Procedure // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1995. – V. 34, No. 16. – P. 1735–1736.
95. Stevens B. Vapour pressures and the heats of sublimation of anthracene and of 9:10-diphenylanthracene // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1953. – P. 2973–2974.
96. Malaspina L., Gigli R., Bardi G. Microcalorimetric determination of the enthalpy of sublimation of benzoic acid and anthracene // *The Journal of Chemical Physics*. – 1973. – V. 59, No. 1.
97. Bender R., Bieling V., Maurer G. The vapour pressures of solids: anthracene, hydroquinone, and resorcinol // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1983. – V. 15, No. 6. – P. 585–594.
98. Emmenegger F., Piccand M. Vapour pressure measurements with a thermobalance // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1999. – V. 57,

- No. 1. – P. 235–240.
99. Ribeiro da Silva M.A.V., Monte M.J.S., Santos L.M.N.B.F. The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2006. – V. 38, No. 6. – P. 778–787.
 100. Siddiqi M.A., Siddiqui R.A., Atakan B. Thermal stability, sublimation pressures, and diffusion coefficients of anthracene, pyrene, and some metal β -diketonates // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2009. – V. 54, No. 10. – P. 2795–2802.
 101. Oja V., Chen X., Hajaligol M.R., Chan W.G. Sublimation thermodynamic parameters for cholesterol, ergosterol, β -Sitosterol, and stigmaterol // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2009. – V. 54, No. 3. – P. 730–734.
 102. Fielding P.E., Mackay A.G. Vapour phase spectrum and enthalpy of sublimation of naphthacene // *Australian Journal of Chemistry*. – 1964. – V. 17, No. 11. – P. 1288–1290.
 103. Morris G.C. The intensity of absorption of naphthacene vapor from 20 000 to 54 000 cm^{-1} // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1965. – V. 18, No. 1. – P. 42–50.
 104. Oja V., Suuberg E.M. Vapor pressures and enthalpies of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives vahur // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1998. – V. 43, No. 3. – P. 486–492.
 105. De Kruif C.G. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1980. – V. 12, No. 3. – P. 243–248.
 106. Rhodes F.H., Eisenhauer F.S. Solubility of Naphthalene in Certain Aromatic Hydrocarbons // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1927. – V. 19, No. 3. – P. 414–416.
 107. Seidell A. Solubilities of organic compounds. Vol. 2. 3rd ed. New York: D. Van Nostrand Company, – 1941. 736–741 p.
 108. Лещев С.М., Синькевич А.В. Сравнительная оценка мольватирующей способности растворителей различной природы по отношению к

- конденсированным ароматическим углеводородам // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 9, №. 9. – С. 1522–1527.
109. Amstutz E.D. Comparison of the ultraviolet absorption spectra of naphthalene, phthalazine, and cinnoline // *Journal of Organic Chemistry*. – 1952. – V. 17, No. 11. – P. 1508–1510.
 110. Berlman I.B., Weinreb A. On the fluorescence spectrum and decay time of naphthalene // *Molecular Physics*. – 1962. – V. 5, No. 4. – P. 313–319.
 111. Hesse R., Hofberger W., Bässler H. Absorption spectra of disordered solid tetracene and pentacene // *Chemical Physics*. – 1980. – V. 49, No. 2. – P. 201–211.
 112. Kazzaz A.A., Zahlan A.B. Temperature Dependence of Crystalline Tetracene Fluorescence // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – V. 48, No. 3. – P. 1242–1245.
 113. Wilson M.W.B., Rao A., Ehrler B., Friend R.H. Singlet exciton fission in polycrystalline pentacene: From photophysics toward devices // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – V. 46, No. 6. – P. 1330–1338.
 114. Nijegorodov N., Ramachandran V., Winkoun D.P. The dependence of the absorption and fluorescence parameters, the intersystem crossing and internal conversion rate constants on the number of rings in polyacene molecules // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1997. – V. 53, No. 11. – P. 1813–1824.
 115. Kabakchiev A., Kuhnke K., Lutz T., Kern K. Electroluminescence from Individual Pentacene Nanocrystals // *ChemPhysChem*. – 2010. – V. 11, No. 16. – P. 3412–3416.
 116. Szymanski A., Labes M.M. Charge Carrier Mobility in Tetracene // *The Journal of Chemical Physics*. – 1969. – V. 50, No. 4. – P. 1898–1899.
 117. Pope M., Burgos J., Giachino J. Charge-transfer exciton state and energy levels in tetracene crystal // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 43, No. 9. – P. 3367–3371.
 118. Gundlach D.J., Nichols J.A., Zhou L., Jackson T.N. Thin-film transistors based

- on well-ordered thermally evaporated naphthalene films // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80, No. 16. – P. 2925–2927.
119. Butko V.Y., Chi X., Ramirez A.P. Free-standing tetracene single crystal field effect transistor // *Solid State Communications*. – 2003. – V. 128, No. 11. – P. 431–434.
120. De Boer R.W.I., Klapwijk T.M., Morpurgo A.F. Field-effect transistors on tetracene single crystals // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83, No. 21. – P. 4345–4347.
121. Jang H.J., Bittle E.G., Zhang Q., Biacchi A.J., Richter C.A., Gundlach D.J. Electrical Detection of Singlet Fission in Single Crystal Tetracene Transistors: research-article // *ACS Nano*. American Chemical Society, – 2019. – V. 13, No. 1. – P. 616–623.
122. Takahashi T., Takenobu T., Takeya J., Iwasa Y. Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – V. 17, No. 10. – P. 1623–1628.
123. Santato C., Capelli R., Loi M.A., Murgia M., Cicoira F., Roy V.A.L., Stallinga P., Zamboni R., Rost C., Karg S.F., Muccini M. Tetracene-based organic light-emitting transistors: Optoelectronic properties and electron injection mechanism // *Synthetic Metals*. – 2004. – V. 146, No. 3. – P. 329–334.
124. Schön J.H., Kloc C., Batlogg B. Universal crossover from band to hopping conduction in molecular organic semiconductors // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 86, No. 17. – P. 3843–3846.
125. Yu X., Kalihari V., Frisbie C.D., Oh N.K., Rogers J.A. Tetracene air-gap single-crystal field-effect transistors // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 90, No. 16. – P. 2005–2008.
126. Newman C.R., Chesterfield R.J., Merlo J.A., Frisbie C.D. Transport properties of single-crystal tetracene field-effect transistors with silicon dioxide gate dielectric // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 85, No. 3. – P. 422–424.
127. Shen X., Wang Y., Li J., Chen Y., Wang Z., Wang W., Huang L., Chi L. Performances of Pentacene OFETs Deposited by Arbitrary Mounting Angle

- Vacuum Evaporator // *Frontiers in Materials*. – 2020. – V. 7. – P. 245.
128. Yang H., Yang C., Kim S.H., Jang M., Park C.E. Dependence of pentacene crystal growth on dielectric roughness for fabrication of flexible field-effect transistors // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2010. – V. 2, No. 2. – P. 391–396.
129. Kloc C. Single crystal growth of organic semiconductors for field effect applications // *Organic Field-Effect Transistors V*. – 2006. – V. 6336. – P. 633606.
130. Dong J., Yu P., Arabi S.A., Wang J., He J., Jiang C. Enhanced mobility in organic field-effect transistors due to semiconductor/dielectric interface control and very thin single crystal // *Nanotechnology*. IOP Publishing, – 2016. – V. 27, No. 27. – P. 1–8.
131. Mattheus C.C., Baas J., Meetsma A., Boer J.L. de, Kloc C., Siegrist T., Palstra T.T.M. A 2:1 cocrystal of 6,13-dihydropentacene and pentacene // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. – 2002. – V. 58, No. 11. – P. o1229–o1231.
132. Roberson L.B., Kowalik J., Tolbert L.M., Kloc C., Zeis R., Chi X., Fleming R., Wilkins C. Pentacene disproportionation during sublimation for field-effect transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127, No. 9. – P. 3069–3075.
133. Maliakal A., Raghavachari K., Katz H., Chandross E., Siegrist T. Photochemical stability of pentacene and a substituted pentacene in solution and in thin films // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16, No. 24. – P. 4980–4986.
134. Юрасик Г.А., Кулишов А.А., Гиваргизов М.Е., Постников В.А. Посвящается Памяти В.Д. Александрова Влияние Отжига В Инертной Атмосфере На Электрические Свойства Кристаллических Пленок Пентацена // *Письма В Журнал Технической Физики*. – 2021. – Т. 47, №. 23. – С. 40.
135. Ruiz R., Choudhary D., Nickel B., Toccoli T., Chang K.C., Mayer A.C., Clancy

- P., Blakely J.M., Headrick R.L., Iannotta S., Malliaras G.G. Pentacene thin film growth // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16, No. 23. – P. 4497–4508.
136. Fan C.L., Lin W.C., Chang H.S., Lin Y.Z., Huang B.R. Effects of the F4TCNQ-doped pentacene interlayers on performance improvement of top-contact pentacene-based organic thin-film transistors // *Materials*. – 2016. – V. 9, No. 1. – P. 46.
137. Lipsett F.R. on the Production of Single Crystals of Naphthalene and Anthracene // *Canadian Journal of Physics*. – 1957. – V. 35, No. 3. – P. 284–298.
138. Suthan T., Rajesh N.P., Dhanaraj P. V., Mahadevan C.K. Growth and characterization of naphthalene single crystals grown by modified vertical Bridgman method // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2010. – V. 75, No. 1. – P. 69–73.
139. Elwenspoek M., Bennema P., van der Eerden J.P. Orientational order in naphthalene crystal-solution interfaces // *Journal of Crystal Growth*. – 1987. – V. 83, No. 3. – P. 297–305.
140. Постников В.А., Чертопалов С.В. Рост крупных монокристаллических пластин нафталина и антрацена на границе раздела жидкость–воздух // *Кристаллография*. – 2015. – Т. 60, №. 4. – С. 651–658.
141. Постников В.А. ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ ПЛАСТИН ДИФЕНИЛА И НАФТАЛИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ВОЗДУХ. – 2013.
142. Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В. Переохлажденные состояния в системе бензол - нафталин // *Журнал физ. химии*. – 2010. – Т. 84, №. 6. – С. 1013–1019.
143. Snyder R.C., Doherty M.F. Predicting crystal growth by spiral motion // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2009. – V. 465, No. 2104. – P. 1145–1171.
144. Robinson P.M., Scott H.G. The morphology of anthracene crystals // *Journal of Crystal Growth*. – 1967. – V. 1, No. 4. – P. 187–194.

145. Madhurambal G., Anbu Srinivasan P. Growth of high quality anthracene crystals by a simple solution technique // *Crystal Research and Technology*. – 2006. – V. 41, No. 3. – P. 231–235.
146. Li H., Zhang D., Duan L., Dong G., Wang L., Qiu Y. Morphological structure and optical property of anthracene single crystals grown from solution // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. – 2007. – V. 46, No. 12. – P. 7789–7792.
147. Thirupugalmani K., Shanmugam G., Kannan V., Brahadeeswaran S. Rapid growth of thin and flexible organic semiconductor single crystal Anthracene by solution growth technique for device fabrication // *Journal of Crystal Growth*. Elsevier, – 2015. – V. 413. – P. 67–70.
148. Zaitseva N., Carman L., Glenn A., Newby J., Faust M., Hamel S., Cherepy N., Payne S. Application of solution techniques for rapid growth of organic crystals // *Journal of Crystal Growth*. Elsevier, – 2011. – V. 314, No. 1. – P. 163–170.
149. Jo S., Takada N., Takenaga M. X-ray sectional topography of anthracene single crystal obtained by physical vapor transport technique // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2013. – V. 82, No. 3. – P. 10–11.
150. Jo S., Yoshikawa H., Fujii A., Takenaga M. Surface morphologies of anthracene single crystals grown from vapor phase // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 252, No. 10. – P. 3514–3519.
151. Jo S., Yoshikawa H., Fujii A., Takenaga M. Epitaxial growth of anthracene single crystals on graphite (0 0 0 1) substrate with physical vapor growth technique // *Surface Science*. – 2005. – V. 592, No. 1–3. – P. 37–41.
152. Arulchakkaravarthi A., Laksmanaperumal C.K., Santhanaraghavan P., Sivaji K., Kumar R., Muralithar S., Ramasamy P. Preparation of high-quality anthracene crystals using double run selective self-seeding vertical Bridgman technique (DRSSVBT) // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – V. 246, No. 1–2. – P. 85–89.
153. Balamurugan N., Arulchakkaravarthi A., Ramasamy P. Scintillation characteristics on anthracene-doped naphthalene crystal for ^{137}Cs - γ ray source

- // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. North-Holland, – 2006. – V. 568, No. 2. – P. 767–771.
154. Sarve A., George J., Agrawal S., Jasra R.V., Munshi P. Unidirectional growth of organic single crystals of naphthalene, anthracene and pyrene by isothermal expansion of supercritical CO₂ // RSC Advances. – 2020. – V. 10, No. 38. – P. 22480–22486.
 155. Abthagir P.S., Ha Y.G., You E.A., Jeong S.H., Seo H.S., Choi J.H. Studies of tetracene- and pentacene-based organic thin-film transistors fabricated by the neutral cluster beam deposition method // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109, No. 50. – P. 23918–23924.
 156. Luka G., Nittler L., Lusakowska E., Smertenko P. Electrical properties of zinc oxide – Tetracene heterostructures with different n-type ZnO films // Organic Electronics. – 2017. – V. 45. – P. 240–246.
 157. Campbell R.B., Robertson J.M., Trotter J. The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene // Acta Crystallographica. International Union of Crystallography, – 1962. – V. 15, No. 3. – P. 289–290.
 158. Kim S.H., Jang M., Yang H., Park C.E. Effect of pentacene-dielectric affinity on pentacene thin film growth morphology in organic field-effect transistors // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20, No. 27. – P. 5612–5620.
 159. Zhang Y., Petta J.R., Ambily S., Shen Y., Ralph D.C., Malliaras G.G. 30 nm Channel Length Pentacene Transistors // Advanced Materials. – 2003. – V. 15, No. 19. – P. 1632–1635.
 160. Shin H.S., Yun H.J., Baek K.H., Ham Y.H., Park K.S., Kim D.P., Lee G.W., Lee H.D., Lee K., Do L.M. The effect of thermal annealing on pentacene thin film transistor with micro contact printing // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – V. 12, No. 7. – P. 5325–5329.
 161. Kakudate T., Yoshimoto N., Saito Y. Polymorphism in pentacene thin films on Si O₂ substrate // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90, No. 8. – P. 130–

- 133.
162. Takeyama Y., Maruyama S., Matsumoto Y. Growth of single-crystal phase pentacene in ionic liquids by vacuum deposition // *Crystal Growth and Design*. – 2011. – V. 11, No. 6. – P. 2273–2278.
163. Jo S., Takenaga M. Morphologies of pentacene crystals obtained by physical vapor growth technique // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 49, No. 7 PART 1. – P. 0780021–0780022.
164. Jo S., Kajiwara K., Takenaga M. Growth process of pentacene crystals obtained by physical vapor transport technique // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 53, No. 11. – P. 115506.
165. Park J.E., Son M., Hong M., Lee G., Choi H.C. Crystal-plane-dependent photoluminescence of pentacene 1da wire and 2da disk crystals // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2012. – V. 51, No. 26. – P. 6383–6388.
166. Cruickshank D.W.J. A detailed refinement of the crystal and molecular structure of naphthalene // *Acta Crystallographica. International Union of Crystallography*, – 1957. – V. 10, No. 8. – P. 504–508.
167. Alt H.C., Kalus J. X-ray powder diffraction investigation of naphthalene up to 0.5 GPa // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1982. – V. 38, No. 10. – P. 2595–2600.
168. Brock C.P., Dunitz J.D. Temperature dependence of thermal motion in crystalline naphthalene // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1982. – V. 38, No. 8. – P. 2218–2228.
169. Fabbiani F.P.A., Allan D.R., Parsons S., Pulham C.R. Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: Naphthalene, phenanthrene and pyrene // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 2006. – V. 62, No. 5. – P. 826–842.
170. Capelli S.C., Albinati A., Mason S.A., Willis B.T.M. Molecular motion in crystalline naphthalene: Analysis of multi-temperature X-ray and neutron diffraction data // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – V. 110, No. 41. –

- P. 11695–11703.
171. Mason R. The crystallography of anthracene at 95°K and 290°K // *Acta Crystallographica*. – 1964. – V. 17, No. 5. – P. 547–555.
 172. Cruickshank D.W.J. A detailed refinement of the crystal and molecular structure of anthracene // *Acta Crystallographica*. – 1956. – V. 9, No. 11. – P. 915–923.
 173. Brock C.P., Dunitz J.D. Temperature dependence of thermal motion in crystalline anthracene // *Acta Crystallographica Section B. International Union of Crystallography*, – 1990. – V. 46, No. 6. – P. 795–806.
 174. Pithan L., Nabok D., Cocchi C., Beyer P., Duva G., Simbrunner J., Rawle J., Nicklin C., Schäfer P., Draxl C., Schreiber F., Kowarik S. Molecular structure of the substrate-induced thin-film phase of tetracene // *Journal of Chemical Physics*. – 2018. – V. 149, No. 14. – P. 144701.
 175. Holmes D., Kumaraswamy S., Matzger A.J., Vollhardt K.P.C. On the nature of nonplanarity in the [N]phenylenes // *Chemistry - A European Journal*. – 1999. – V. 5, No. 11.
 176. Schiefer S., Huth M., Dobrinevski A., Nickel B. Determination of the crystal structure of substrate-induced pentacene polymorphs in fiber structured thin films // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129, No. 34. – P. 10316–10317.
 177. Siegrist T., Kloc C., Schön J.H., Batlogg B., Haddon R.C., Berg S., Thomas G.A. Enhanced physical properties in a pentacene polymorph // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2001. – V. 40, No. 9. – P. 1732–1736.
 178. Mattheus C.C., Dros A.B., Baas J., Meetsma A., De Boer J.L., Palstra T.T.M. Polymorphism in pentacene // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 2001. – V. 57, No. 8. – P. 939–941.
 179. Campbell R.B., Robertson J.M., Trotter J. The crystal and molecular structure of pentacene // *Acta Crystallographica*. – 1961. – V. 14, No. 7. – P. 705–711.
 180. Siegrist T., Besnard C., Haas S., Schiltz M., Pattison P., Chernyshov D., Batlogg B., Kloc C. A polymorph lost and found: The high-temperature crystal

- structure of pentacene // *Advanced Materials*. – 2007. – V. 19, No. 16. – P. 2079–2082.
181. Haas S., Batlogg B., Besnard C., Schiltz M., Kloc C., Siegrist T. Large uniaxial negative thermal expansion in pentacene due to steric hindrance // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – V. 76, No. 20. – P. 1–5.
182. Yanase T., Tanoguchi H., Sakai N., Jin M., Yamane I., Kato M., Ito H., Nagahama T., Shimada T. Single Crystal Growth of π -Conjugated Large Molecules without Solubilizing Alkyl Chains via the Naphthalene Flux Method // *Crystal Growth and Design*. – 2021. – V. 21, No. 8.
183. Hargreaves A., Rizvi S.H. The crystal and molecular structure of biphenyl // *Acta Crystallographica. International Union of Crystallography*, – 1962. – V. 15, No. 4. – P. 365–373.
184. Charbonneau G.P., Delugeard Y. Biphenyl: three-dimensional data and new refinement at 293 K // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1977. – V. 33, No. 5. – P. 1586–1588.
185. Human H.J., Van Der Eerden J.P., Jetten L.A.M.J., Odekerken J.G.M. On the roughening transition of biphenyl: Transition of faceted to non-faceted growth of biphenyl for growth from different organic solvents and the melt // *Journal of Crystal Growth*. – 1981. – V. 51, No. 3. – P. 589–600.
186. Hochstrasser R.M., McAlpine R.D., Whiteman J.D. Low energy magnetic and electric dipole transitions of the biphenyl crystal // *The Journal of Chemical Physics*. – 1973. – V. 58, No. 11. – P. 5078–5088.
187. Bhukkal S., Sinha N., Kumar S., Kumar B. Anisotropic electrical and optical studies of organic biphenyl single crystal grown by modified Czochralski technique // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Springer US, – 2019. – V. 30, No. 4. – P. 3909–3920.
188. Ai Q., Chen P., Feng Y., Xu Y. Effect of growth-vessel design on the properties of p-terphenyl single crystals grown by vertical Bridgman technique // *AIP*

- Conference Proceedings. – 2017. – V. 1879. – P. 030002.
189. Maheshwari P.K., Meena R.S., Gahtori B., Goyal R., Sultana R., Rani P., Awana V.P.S. Novel Solid-State Growth of p-Terphenyl: the Parent High-T_c Organic Superconductor (HTOS) // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2017. – V. 30, No. 11. – P. 2997–3000.
 190. Borecka B., Sangwal K., Rak M., Lipinski A. Growth characteristics of p-terphenyl crystals from some organic solvents // Journal of Crystal Growth. – 1983. – V. 65, No. 1–3. – P. 518–523.
 191. Borecka B., Lipiński A. Growth and morphology of p-terphenyl single crystals // Crystal Research and Technology. – 1983. – V. 18, No. 6. – P. 755–760.
 192. Jones W., Thomas J.M., Williams J.O., Hobbs L.W. Electron microscopic studies of extended defects in organic molecular crystals: Part 1. - p-Terphenyl // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. – 1975. – V. 71. – P. 138–145.
 193. Dudley M., Disalvo R., Hou S.Y., Foxman B.M., Jones W. Characterization of defects in p-terphenyl single crystals // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1992. – V. 211, No. 1. – P. 35–42.
 194. Darwish A.A.A. Effect of annealing on structural, electrical and optical properties of p-quaterphenyl thin films // Infrared Physics and Technology. Elsevier B.V., – 2017. – V. 82. – P. 96–100.
 195. Attia A.A., Saadeldin M.M., Soliman H.S., Gadallah A.S., Sawaby K. Structural and optical properties of p-quaterphenyl thin films and application in organic/inorganic photodiodes // Optical Materials. Elsevier Ltd, – 2016. – V. 62. – P. 711–716.
 196. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B., Sobolev V.S., Zhizhin E. V., Pshenichnuk S.A., Asfandiarov N.L., Handke B. Unoccupied Electron States of Ultrathin Quaterphenyl Films on the Surfaces of Layered CdS and Oxidized Silicon // Physics of the Solid State. – 2021. – V. 63, No. 8. – P. 1205–1210.
 197. Hosoi Y., Koch N., Sakurai Y., Ishii H., Kampen T.U., Salvan G., Zahn D.R.T.,

- Leising G., Ouchi Y., Seki K. Structural study of thin films of neutral and potassium-doped oligophenylenes on Cu(1 0 0) // *Surface Science*. – 2005. – V. 589, No. 1–3. – P. 19–31.
198. Kintzel E.J., Smilgies D.M., Skofronick J.G., Safron S.A., Van Winkle D.H. Ultrathin film growth of p-phenylene oligomers on alkali halide substrates // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V. 289, No. 1. – P. 345–350.
199. Resel R., Koini M., Novak J., Berkebile S., Koller G., Ramsey M. Epitaxial order driven by surface corrugation: Quinquephenyl crystals on a cu(110)-(2×1)0 surface // *Crystals*. – 2019. – V. 9, No. 7. – P. 1–8.
200. Resel R. Crystallographic studies on hexaphenyl thin films - A review // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 433, No. 1-2 SPEC. – P. 1–11.
201. Sparenberg M., Zykov A., Beyer P., Pithan L., Weber C., Garmshausen Y., Carlà F., Hecht S., Blumstengel S., Henneberger F., Kowarik S. Controlling the growth mode of para -sexiphenyl (6P) on ZnO by partial fluorination // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16, No. 47. – P. 26084–26093.
202. Hollerer M., Pachmajer S., Lüftner D., Butej B., Reinisch E.M., Puschnig P., Koller G., Ramsey M.G., Sterrer M. Growth study of para-sexiphenyl on Ag(001): From single molecule to crystalline film // *Surface Science*. Elsevier. – 2018. – V. 678, No. February. – P. 149–156.
203. Hu J., Aghdassi N., Bhagat S., Garmshausen Y., Wang R., Koch N., Hecht S., Duhm S., Salzmann I. Dipolar Substitution Impacts Growth and Electronic Properties of Para-Sexiphenyl Thin Films // *Advanced Materials Interfaces*. – 2020. – V. 7, No. 3. – P. 1–8.
204. Trotter J. The crystal and molecular structure of biphenyl // *Acta Crystallographica*. International Union of Crystallography. – 1961. – V. 14, No. 11. – P. 1135–1140.
205. Baudour J.L., Sanquer M. Structural phase transition in polyphenyls. VIII. The modulated structure of phase III of biphenyl (T 20 K) from neutron diffraction data // *Acta Crystallographica Section B*. – 1983. – V. 39, No. 1. – P. 75–84.
206. Landeros-Rivera B., Jancik V., Moreno-Esparza R., Martínez Otero D.,

- Hernández-Trujillo J. Non-Covalent Interactions in the Biphenyl Crystal: Is the Planar Conformer a Transition State // *Chemistry - A European Journal*. – 2021. – V. 27, No. 46. – P. 11912–11918.
207. Rietveld H.M., Maslen E.N., Clews C.J.B. An X-ray and neutron diffraction refinement of the structure of p-terphenyl // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1970. – V. 26, No. 6. – P. 693–706.
208. Baudour J.L., Delugeard Y., Cailleau H. Transition structurale dans les polyphényles. I. Structure cristalline de la phase basse température du p-terphényle à 113 K // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1976. – V. 32, No. 1. – P. 150–154.
209. Baudour J.L., Toupet L., Délugeard Y., Ghémid S. Transitions de phase structurales dans les polyphényles. IX. Affinements des structures du p-terphényle hydrogéné à 200 K (diffraction des rayons X) et du biphényle deutéré à 40 K (diffraction des neutrons) // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 1986. – V. 42, No. 9. – P. 1211–1217.
210. Rice A.P., Tham F.S., Chronister E.L. A temperature dependent X-ray study of the order-disorder enantiotropic phase transition of p-terphenyl // *Journal of Chemical Crystallography*. – 2013. – V. 43, No. 1. – P. 14–25.
211. Delugeard Y., Desuche J., Baudour J.L. Structural transition in polyphenyls. II. The crystal structure of the high-temperature phase of quaterphenyl // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1976. – V. 32, No. 3. – P. 702–705.
212. Baudour J.-L., Délugeard Y., Rivet P. Structural phase transition in polyphenyls. VI. Crystal structure of the low-temperature ordered phase of p-quaterphenyl at 110 K // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1978. – V. 34, No. 2. – P. 625–628.
213. Toussaint C.J. Unit-cell dimensions and space group of some polyphenyls // *Acta Crystallographica*. – 1966. – V. 21, No. 6. – P. 1002–1003.
214. Baker K.N., Fratini A. V., Resch T., Knachel H.C., Adams W.W., Socci E.P.,

- Farmer B.L. Crystal structures, phase transitions and energy calculations of poly(p-phenylene) oligomers // *Polymer*. – 1993. – V. 34, No. 8. – P. 1571–1587.
215. Heimel G., Puschnig P., Oehzelt M., Hummer K., Koppelhuber-Bitschnau B., Forsch F., Ambrosch-Draxl C., Resel R. Chain-length-dependent intermolecular packing in polyphenylenes: A high pressure study // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2003. – V. 15, No. 20. – P. 3375–3389.
216. Freidzon A.Y., Bagaturyants A.A., Burdakov Y. V., Nikitenko V.R., Postnikov V.A. Anisotropic Hole Transport in a p-Quaterphenyl Molecular Crystal: Theory and Simulation // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 125, No. 23. – P. 13002–13013.
217. Cailleau H., Baudour J.L., Meinel J., Dworkin A., Moussa F., Zeyen C.M.E. Double-well potentials and structural phase transitions in polyphenyls // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1980. – V. 69. – P. 7–18.
218. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.: Издательство иностранной литературы, – 1961.
219. Nabok D., Puschnig P., Ambrosch-Draxl C. Cohesive and surface energies of π -conjugated organic molecular crystals: A first-principles study // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2008. – V. 77, No. 24.
220. Nabok D. Cohesive Properties of Organic Crystals and Organic/Metal Interfaces: A Density-Functional Study Including VdW Interactions. Diss. ... Dr. mont. Montanuniversität Leoben. – 2009.
221. Massaro F.R., Moret M., Bruno M., Aquilano D. Equilibrium and growth morphology of oligoacenes: Periodic bond chains analysis of naphthalene, anthracene, and pentacene crystals // *Crystal Growth and Design*. – 2012. – V. 12, No. 2.
222. Northrup J.E., Tiago M.L., Louie S.G. Surface energetics and growth of pentacene // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2002. – V. 66, No. 12.
223. Kitaigorodsky A.I., Ahmed N.A. Theoretical determination of the geometrical

- form of the crystal of anthracene // *Acta Crystallographica Section A*. – 1972. – V. 28, No. 2.
224. Massaro F.R., Moret M., Bruno M., Rubbo M., Aquilano D. Equilibrium and growth morphology of oligoacenes: Periodic bond chains (PBC) analysis of tetracene crystal // *Crystal Growth and Design*. – 2011. – V. 11, No. 10. – P. 4639–4646.
225. Drummy L.F., Miska P.K., Alberts D., Lee N., Martin D.C. Imaging of crystal morphology and molecular simulations of surface energies in pentacene thin films // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110, No. 12. – P. 6066–6071.
226. Grimbergen R.F.P., Reedijk M.F., Meekes H., Bennema P. Growth behavior of crystal faces containing symmetry-related connected nets: A case study of naphthalene and anthracene // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – V. 102, No. 15. – P. 2646–2653.
227. Grimbergen R.F.P., Bennema P., Meekes H. On the prediction of crystal morphology. III. Equilibrium and growth behaviour of crystal faces containing multiple connected nets // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 1999. – V. 55, No. 1. – P. 84–94.
228. Bjelobrk Z., Piaggi P.M., Weber T., Karmakar T., Mazzotti M., Parrinello M. Naphthalene crystal shape prediction from molecular dynamics simulations // *CrystEngComm*. – 2019. – V. 21, No. 21. – P. 3280–3288.
229. Rebinder P.A., Shchukin E.D. Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 1972. – V. 108, No. 9. – P. 3.
230. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, – 1986. – 206 с.
231. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, – 1984. – 232 с.
232. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И. Б.Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, – 1980. – 401 с.
233. Liu X.Y. Heterogeneous 2D nucleation-induced surface instability // *Journal of*

- Crystal Growth. – 2002. – V. 237–239, No. 1-4 I. – P. 101–105.
234. Anbusrinivasan P., Madhurambal G., Mojumdar S.C. Thermal and spectral properties and induction period, interfacial energy and nucleation parameters of solution grown anthracene // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2012. – V. 108, No. 3. – P. 939–946.
235. Isenberg I.A., Chernov A.A. Nucleation of some molecular crystals from vapour on anthracene microcrystals and UV radiation effect // *Journal of Crystal Growth*. – 1981. – V. 55, No. 2. – P. 345–350.
236. Voigt M., Dorsfeld S., Volz A., Sokolowski M. Nucleation and Growth of Molecular Organic Crystals in a Liquid Film under Vapor Deposition // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91, No. 2.
237. Verlaak S., Steudel S., Heremans P., Heremans P., Janssen D., Janssen D., Deleuze M. Nucleation of organic semiconductors on inert substrates // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2003. – V. 68, No. 19.
238. Wo S., Wang B., Zhou H., Wang Y., Bessette J., Headrick R.L., Mayer A.C., Malliaras G.G., Kazimirov A. Structure of a pentacene monolayer deposited on SiO₂: Role of trapped interfacial water // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 100, No. 9.
239. Sun L., Weidlinger G., Denk M., Denk R., Hohage M., Zeppenfeld P. Stranski-Krastanov growth of para-sexiphenyl on Cu(110)-(2×1)O revealed by optical spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12, No. 44. – P. 14706–14709.
240. Nahm R.K., Engstrom J.R. Who's on first? Tracking in real time the growth of multiple crystalline phases of an organic semiconductor: Tetracene on SiO₂ // *Journal of Chemical Physics*. – 2017. – V. 146, No. 5.
241. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. / ред. Мир. М., – 1989.
242. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, – 1984. – 300 с.
243. Лебедев-Степанов П.В. Введение в самоорганизацию и самосборку

- ансамблей наночастиц. Монография. М.: НИЯУ МИФИ, – 2015. – 304 с.
244. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, – 1991. –1232 с.
245. Л. Д. Ландау Е.М.Л. Статистическая физика. Ч.1. (Теоретическая физика. Т. V). 5-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, – 2002. – 616 с.
246. Nagahara L.A. Mica etch pits as a height calibration source for atomic force microscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. – 1994. – V. 12, No. 3. – P. 1694.
247. Nečas, D. and Klapetek P. Gwiddion: 2.59.
248. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System: 1.171.39.46. Rigaku Corporation, Oxford, UK, – 2018.
249. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Zeitschrift fur Kristallographie*. – 2014. – V. 229, No. 5. – P. 345–352.
250. Palatinus L. Ab initio determination of incommensurately modulated structures by charge flipping in superspace // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2004. – V. 60, No. 6. – P. 604–610.
251. Mercury Software: 2021.1.0. CCDC.
252. Щукин Е.Д., Перцов А.В. А.Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, – 2004. – 445 с.
253. Джейкок М. П.Д. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, – 1984. – 269 с.
254. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – V. 118, No. 45. – P. 11225–11236.
255. Zhang Z., Yu G., Garcia-Barriocanal J., Xie Z., Frisbie C.D. Strain-Work Function Relationship in Single-Crystal Tetracene // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – V. 12, No. 36.
256. Goursot P., Girdhar H.L., Westrum E.F. Thermodynamics of polynuclear

- aromatic molecules. III. Heat capacities and enthalpies of fusion of anthracene
// Journal of Physical Chemistry. – 1970. – V. 74, No. 12.
257. Oddershede J., Larsen S. Charge Density Study of Naphthalene Based on X-Ray Diffraction Data at Four Different Temperatures and Theoretical Calculations // Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 108, No. 6.
258. Lusi M., Vitorica-Yrezabal I.J., Zaworotko M.J. Expanding the Scope of Molecular Mixed Crystals Enabled by Three Component Solid Solutions // Crystal Growth and Design. – 2015. – V. 15, No. 8.
259. Matsumoto A., Suzuki M., Hayashi H., Kuzuhara D., Yuasa J., Kawai T., Aratani N., Yamada H. Studies on pyrene and perylene derivatives upon oxidation and application to a higher analogue // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2017. – V. 90, No. 6.
260. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops // Nature. – 1997. – V. 389, No. 6653. – P. 827–829.
261. Kaminsky W. From CIF to virtual morphology using the WinXMorph program // Journal of Applied Crystallography. – 2007. – V. 40, No. 2.
262. Рабинович В.А. Х.З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, – 1978. – 392 с.
263. Yaws C. L. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Beaumont, TX: William Andrew Inc. – 2008. – 1000 p.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

А) Научные статьи

1. В. А. Постников, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева, А. А. Кулишов, Р. И. Сокольников, М. С. Лясникова, В. В. Гребенев, О. В. Борщев, М. С. Скоротецкий, Н. М. Сурин, Е. А. Свидченко, С. А. Пономаренко, А. Э. Волошин. Рост из раствора, структура и фотолюминесценция монокристаллических пластин п-терфенила и его триметилсилильного производного // Кристаллография. - 2018. - Т.63. №5. - С. 801-814.
2. В. А. Постников, М. С. Лясникова, А. А. Кулишов, В. В. Гребенев, О. В. Борщев. Растворимость и рост кристаллов п-кватерфенила и его производного с концевыми триметилсилильными концевыми заместителями // Журнал физ. химии. - 2019. - Т. 93, №9. - С. 1362- 1368.
3. В.А. Постников, М.С. Лясникова, А.А. Кулишов, Н.И. Сорокина, А.Э. Волошин, М.С. Скоротецкий, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко. Анизотропия роста и структура кристаллов линейных сопряженных олигомеров // Физика твердого тела – 2019. Т. 61, вып. 12. – С. 2322 – 2325.
4. В.А. Постников, А.А. Кулишов, А.А. Островская, А.С. Степко, П.В. Лебедев-Степанов. Термодинамическая модель зародышеобразования кристаллов п-терфенила с анизотропией поверхностной энергии на межфазной границе жидкость–воздух // Физика твердого тела – 2019. - Т 61, вып. 12. – С. 2432-2435.
5. V. A. Postnikov, N. I. Sorokina, M. S. Lyasnikova, A. A. Kulishov, A. E. Voloshin, O. V. Borshchev, N. M. Surin, E. A. Svidchenko and S. A. Ponomarenko. Large Area Free-Standing Single Crystalline Films of p-Quinquephenyl: Growth, Structure and Photoluminescence Properties // Crystals. – 2020. - Vol. 10. - P. 363.
6. В. А. Постников, А. А. Кулишов, О. В. Борщев, Е. А. Свидченко, Н. М. Сурин. Рост из пара кристаллов п-сексифенила и его триметилсилильного производного // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2021. - №1. - С. 28-31.

7. Г. А. Юрасик, А. А. Кулишов, П.В. Лебедев-Степанов, О.В. Борщев, В.А. Постников. Особенности роста кристаллических пленок п-кватерфенила из капель раствора на подложках // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2021. - №2. - С. 78 – 87.

8. В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, А. А. Островская, А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов. Рост из растворов и поверхностные свойства кристаллов антрацена // Кристаллография. - 2021. - Т. 66, № 3. - С. 494-502.

9. В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, Г. А. Юрасик, А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов, О. В. Борщев. Кристаллы п-кватерфенила: поверхностные свойства и зародышеобразование в растворах и паровой фазе // Журнал физ. химии. - 2021. - Т. 95, №7. - С. 1101-1109.

10. В. А. Постников, А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик, П. В. Лебедев-Степанов. Рост кристаллов линейных аценов и определение их энтальпии сублимации в условиях парового физического транспорта // Кристаллография. – 2022. - Т. 67, № 4. С. 652-659.

В) Тезисы докладов

1. Кулишов А. А., Лясникова М.С., Постников В. А. Рост из растворов монокристаллических пластин органических сцинтилляторов // Тезисы Седьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная памяти проф. С.С. Горелика. – г. Москва, 2017. – 122 с.

2. В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, Н. И. Сорокина, О. В. Борщев, Н. М. Сурин, А. Э. Волошин. Рост из растворов и структура монокристаллических пленок пара-квинкифенила // Тезисы 52-й Школы ПИЯФ и Молодежной Конференции по физике конденсированного состояния. - г. Гатчина, 2018. – 124 с.

3. Постников В.А., Сорокина Н.И., Кулишов А.А., Лясникова М.С., Гребенев В.В, Борщев О.В., Пономаренко С.А, Волошин А.Э. Рост и структура

кристаллов линейных олигофенилов и их производных с концевыми заместителями «-Si(CH₃)₃» // Тезисы IX Национальной кристаллохимической конференция. – г. Суздаль, 2018. – 193 с.

4. Постников В.А., Сорокина Н.И., Кулишов А.А., Лясникова М.С., Борщев О.В., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. Закономерности роста из растворов кристаллов органических сопряженных линейных олигомеров // Тезисы X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – г. Суздаль, 2018. – С. 235-236.

5. Лясникова М.С., Постников В.А., Кулишов А.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Гребенев В.В., Волошин А.Э., Борщев О.В., Пономаренко С.А. Растворимость, рост из растворов и структура кристаллов п-кватерфенила и его производного с триметилсилильными концевыми заместителями // Тезисы X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – г. Суздаль, 2018. – С. 275-276.

6. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С., Сорокина Н.И., Борщев О.В., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. Рост и структура монокристаллических пленок п-квинкифенила // Тезисы X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – г. Суздаль, 2018. – С. 319-320.

7. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С., Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. Исследования *in situ* и *ex situ* роста из растворов кристаллических пленок п-терфенила, п-кватерфенила и их триметилсилильных производных // Тезисы X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – г. Суздаль, 2018. – С. 320-321.

8. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э., Борщев О.В., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Пономаренко С.А.

Линейные олигофенилы и их триметилсилильные производные: рост, структура и свойства кристаллов // Сборник материалов Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Т.2. - г. Москва, 2018. — С. 582-584.

9. А. А. Кулишов, В. А. Постников, Н. И. Сорокина, А. Э. Волошин, О. В. Борщев, Н. М. Сурин. Выращивание кристаллов сопряженных линейных олигомеров методом парового физического транспорта // Тезисы 53-й Школы ПИЯФ и Молодежной Конференции по физике конденсированного состояния. - г. Гатчина, 2019. — 126 с.

10. Lyasnikova M.S., Postnikov V.A., Kulishov A.A., Grebenev V.V., Sorokina N.I., Lebedev-Stepanov P.V., Stepko A.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A., Voloshin A.E. Growth from solutions, structure and properties of crystalline films of linear oligophenyls and their derivatives with end substituents // Book of abstracts, International conference "mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films". — Saint-Petersburg, Russia, 1-5 July 2019. — P. 52 (240 c).

11. V. A. Postnikov, A. A. Kulishov, M. S. Lyasnikova, N. I. Sorokina, A. A. Ostrovskaya, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko. Crystals of pi-conjugated linear co-oligomers: nucleation and growth from solutions // Book of Abstracts, International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (MGCTF'19). – Saint Petersburg, Russia, 1-5 July 2019. - P. 63 (240 c).

12. Постников В.А., Кулишов А. А., Лясникова М. С., Сорокина Н. И., Борщев О. В., Е.А. Свидченко, Сурин Н.М. Кристаллы линейных олигофенилов и их триметилсилильных производных // ТРУДЫ двенадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» - г. Черногоровка, 2019. — 62 с

13. Юрасик Г. А., Постников В. А., Кулишов А. А., Лебедев-Степанов П.В., Борщев О.В. Рост кристаллических пленок п-кватерфенила из капли раствора

на подложке // ТРУДЫ двенадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» - г. Черноголовка, 2019. — 79 с.

14. Кулишов А.А., Постников В.А., Лясникова М.С., Сорокина Н.И., Волошин А.Э., Борщев О.В., Скоротецкий М.С. Рост кристаллов сопряженных линейных олигомеров // Тезисы Восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона химических элементов. – г. Москва, 2019. – 141 с.

15. Лясникова М.С., Постников В.А., Кулишов А.А., Гребенев В.В., Сорокина Н.И., Борщев О.В., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Понамаренко С.А., Волошин А.Э. Рост из растворов, структура и свойства кристаллов пара-терфенила и пара-кватерфенила и их производных с концевыми заместителями // Тезисы Восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона химических элементов. – г. Москва, 2019. – 141 с.

16. А.А. Кулишов, В.А. Постников. Закономерности роста кристаллов антрацена в условиях парового физического транспорта // Сборник тезисов. LIV Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 16-21 марта 2020). – Гатчина, 2020. - С. 100 (211 с.).

17. Кулишов А.А. Постников В.А. Островская А.А. Сорокина Н.И. Скоротецкий М.С. Борщев О.В. Кристаллы новых линейных сопряженных олигомеров // Сборник тезисов. Российская научно-техническая конференция с международным участием «Инновационные технологии в электронике и приборостроении» («РНТК ФТИ – 2020»), 16 – 17 апреля, 2020 г., РТУ МИРЭА, Москва. – С. 515-517.

18. А. А. Кулишов, В.А. Постников, О.В. Борщев. Особенности роста кристаллов сопряженных линейных олигомеров в условиях парового

физического транспорта // Сборник тезисов IX Международного научного семинара и VII Международной молодежной научной школы-семинара «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики» 1-11 июля 2020 г., Москва, Санкт-Петербург. С. 97-98.

19. Кулишов А.А., Постников В.А., Сорокина Н.И., Скоротецкий М.С., Борщев О.В. Рост органических полупроводниковых кристаллов в условиях парового физического транспорта // Сборник тезисов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 5- 9 октября 2020, г. Суздаль. – С. 358-359.

20. V. A. Postnikov, A. A. Kulishov, M. S. Lyasnikova, G. A. Yurasik, A. S. Stepko, P. V. Lebedev-Stepanov, A. E. Voloshin, O. V. Borshchev. Crystals of Linear Oligophenyls: Surface Properties, Nucleation and Growth // The 2nd International Online Conference on Crystals, 10-20 November, 2020, MDPI.

21. А. А. Кулишов, А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов, Г. А. Юрасик, В. А. Постников. Особенности роста кристаллов линейных олигоаценов в условиях парового физического транспорта // Сборник тезисов XI Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", 20-24 сентября 2021, г. Иваново. – С. 154 (406 с.).

Приложение

Таблица А1 - Физико-химические свойства используемых растворителей [262,263]

Растворитель	M , кг/моль	ρ , кг/м ³	σ_L , мДж/м ²	T_m , К	ΔH_m , кДж/моль	T_b , К	μ , Д	η , сП
толуол	0.0921	867	28.5 29.1*	178	6.62	383.7	0.36	0.59
бензол	0.0781	876	28.88	278.5	9.95	353.1	0	0.60
о-ксилол	0.1062	880	30.03	247.8	13.6	417.4	0.52	0.81
ХБ	0.1126	1107	33.56	227.5	9.61	405	1.69	0.799
ЗХБ	0.1814	1449.0	41.2 39.4*	290.1	15.565	486.15	1.26	-
анизол	0.1081	995	34.83	235.5	12.8	426.7	1.361	1.32
метанол	0.0321	792	22.61	175.1	3.18	337.5	1.70	0.547
этанол	0.0461	806	22.75	158.85	5.02	351.4	1.69	1.20
изопропанол	0.0609	785	21.8 21.7*	183.5	5.37	355	1.66	2.43
бутанол-1	0.0741	810	24.6	183.5	9.28	390.4	1.66	2.95
гексан	0.0862	665	18.43	177.6	13.8	341.7	0.08	0.292
ацетон	0.0581	788	23.7	177.6	5.69	329.2	2.84	0.295
бензиловый спирт	0.1081	1045	42.75	257.7	8.97	478	1.64	5.05
ТГФ	0.0721	889	-	164.5	8.54	338.6	1.63	0.45
ДМФА	0.0731	945	35.3	212	8.95	426	3.82	0.796

Примечания. M – молярная масса; ρ – плотность (293 К); σ_L – поверхностное натяжение (20°C); T_m и ΔH_m – температура и энтальпия плавления соответственно; T_b – температура кипения; μ – дипольный момент молекулы; η – динамическая вязкость.

* – значения, измеренные в наших условиях.