

Особенности роста кристаллов линейных олигофенилов из пара*

А.А. Кулишов, В.А. Постников

Исследованы особенности образования и роста кристаллов линейных олигофенилов (от дифенила до п-сексифенила) в условиях парового физического транспорта. Для изучения процессов роста кристаллов были использованы два конструктивных варианта горизонтальных ростовых печей: однозонный с градиентным температурным полем (классический тип) и с двумя температурными зонами. Для исследуемых соединений определены условия для выращивания кристаллов в масштабе 0.1–1 см. Установлено, что в условиях двухзонного температурного поля при определенных значениях разности температур между горячей и холодной зонами удастся получить более крупные кристаллы лучшего морфологического качества в сравнении с ростом в условиях однозонного градиентного температурного поля. Методами рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура выращенных монокристаллических пленок.

Ключевые слова: линейные олигофенилы, рост кристаллов, паровой физический транспорт, рентгеновская дифракция, структура кристаллов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-32-90145).

Введение

Среди различных семейств полупроводниковых органических молекул линейные олигофенилы (nP) известны как высокостабильные соединения, сохраняющие устойчивость в расплаве при температурах выше точки плавления [1]. Низшие представители линейных олигофенилов, дифенил (2P) и п-терфенил (3P), востребованы как органические сцинтилляторы [2–4], а вещества с числом фенильных колец в структуре молекулы $n \geq 4$ относятся к органическим полупроводниковым соединениям, эффективно люминесцирующим в синей области спектра [5–7].

Основная масса работ, связанная с изучением роста, структуры и оптоэлектронных свойств кристаллов высших линейных олигофенилов – п-кватерфенила (4P), п-квинкифенила (5P) и п-сексифенила (6P), посвящена исследованиям тонких поликристаллических пленок, полученных путем вакуумного термического осаждения [8–10]. С другой стороны, огромный интерес как для фундаментальных, так и для прикладных задач органической электроники и фотоники представляют монокристаллы высших олигофенилов, методы получения которых размерами 0.1–1 см еще практически не развиты.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей роста кристаллов nP ($n=2–6$) в условиях парового физического транспорта при использовании горизонтальных ростовых печей с однозонным и двухзонным температурными полями. Исследования по ро-

сту из пара кристаллов высших олигофенилов в однозонном тепловом поле ранее нами были представлены в [11–13].

Материалы и методы

Для получения кристаллов использовали коммерческие дифенил ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) и п-терфенил ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich). п-кватерфенил (4P), п-квинкифенил (5P) и п-сексифенил (6P) были синтезированы и наработаны в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН. Для исследования процессов роста методами парового физического транспорта в качестве газа-носителя, инертного к кристаллизующему веществу, использовали аргон (99.9999%).

Рост кристаллов

Для исследования роста кристаллов 3P, 4P, 5P и 6P методом парового физического транспорта (ПФТ) были задействованы два



КУЛИШОВ
Артем Андреевич
Отделение Институт
кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



ПОСТНИКОВ
Валерий Анатольевич
Отделение Институт
кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККиФ, НИЦ «Курчатовский
институт»

типа горизонтальных ростовых печей: (1) классический с одной тепловой зоной, в которой задается градиент температурного поля [11]; (2) с двумя тепловыми зонами, внутри каждой из которых задается квазиоднородное температурное поле [14] (рис. 1).

В двузонной ростовой печи горячая зона, или зона испарения (зона 1), используется для возгонки вещества, а холодная (зона 2) – для осаждения кристаллов и задания температурного градиента (рис. 1). Для каждой зоны использовали отдельную печь сопротивления с независимым управлением по температуре. Ростовую кварцевую трубку диаметром 19 мм, в которой происходило испарение вещества и осаждение кристаллов, помещали внутрь ростовых печей. Источник с веществом в стеклянной лодочке размещался в центре горячей зоны. В ходе экспериментов через ростовую трубку продували инертный газ с расходом ~0.1–0.2 л/ч. Рост кристаллов происходил на поверхности кварцевой ростовой трубки или на алюминиевой фольге, выполняющей роль подложки. Морфологию и толщину кристаллических пленок изучали с помощью универсального микроскопа BX61 (Olympus, Япония) и конфокального микроскопа LEXT OLS 3100 (Olympus, Япония).

Рентгеноструктурный анализ

Результаты исследования и уточнения структур монокристаллов 3Р, 4Р и 5Р при 85 и 293 К методом монокристаллической рентгеновской дифракции были представлены ранее в [11, 15, 16]. Для экспресс-анализа структуры и ориентации развитой поверхности монокристаллических пленок и пластин исследуемых олигофенилов дифракционные эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония), излучение $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр), $\lambda=1.54178$ Å.

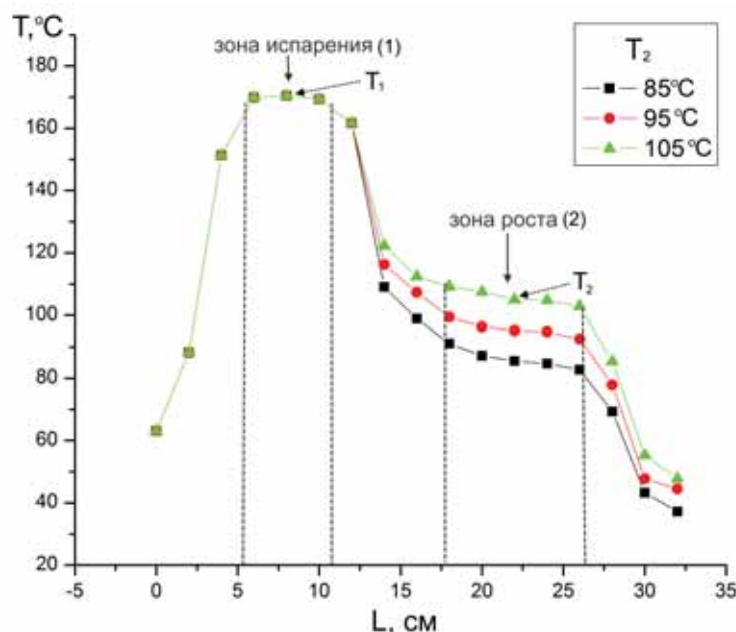


Рис. 1. Профили температуры внутри ростовой трубки при разных температурах холодной зоны T_2 .

Скорость записи 2 град/мин. Рентгено-дифракционное отражение фиксировалось от развитой грани плоских кристаллов.

Результаты и обсуждение

Рост кристаллов

Рост в градиентном тепловом поле. Для соединений 3Р, 4Р, 5Р и 6Р проведены систематические ростовые исследования, в результате которых определены условия выращивания кристаллов сантиметрового масштаба. Сведения по выращиванию наиболее крупных образцов кристаллов исследуемых соединений (за исключением дифенила) в условиях градиентного температурного поля представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры роста кристаллов линейных олигофенилов из пара в однозонном градиентном температурном поле: T_s – температура источника вещества, τ – период роста, L_m и H_m – длина и толщина соответственно наиболее крупного кристалла, полученного в опыте, V_L – средняя продольная скорость роста наиболее крупного кристалла, полученного в опыте ($V_L=L_m/\tau$), ζ – коэффициент анизотропии скоростей роста кристаллов ($\zeta=H_m/V_L$)

nP	T_s , К	τ , ч	L_m , мм	H_m , мкм	V_L , мкм/ч	$\zeta \cdot 10^4$
2P	318	48	22	205	458	92
3P	438	22	18	43	818	24
4P	523	48	18	83	375	46
5P	583	64	8	15	125	19
6P	618	144	3	8	21	26

В гомологическом ряду линейных олигофенилов получение кристаллов дифенила сантиметрового масштаба наиболее легко осуществимо. Рост кристаллов данного соединения 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 *рис. 2а* приведены образцы монокристаллов дифенила, сформированных при 0°C на стенках сосуда с хранящимся в нем веществом в течение нескольких недель. Кристаллы достигают в длину 5 мм и 1 мм по толщине. На открытом воздухе кристаллы 2Р нестабильны из-за возгонки вещества. При более высоких температурах кристаллы дифенила формируются быстрее. Например, при возгонке вещества внутри плотно закрытой стеклянной вials, расположенной на нагревательной плитке при 45°C, кристаллические пластинки толщиной до 200 мкм и в длину соизмеримые с диаметром вials (22 мм) вырастают

в верхней части сосуда в течение 1–2 суток (*рис. 2б*).

Полученные в условиях градиентного теплового поля кристаллические пленки 3Р, 4Р, 5Р и 6Р изогнуты и имеют округлую боковую поверхность (*рис. 2с–f*). С ростом числа фенильных колец в составе молекулы существенно возрастает ресурсоемкость (временные и энергетические затраты) кристаллизационного процесса для получения кристаллов сантиметрового масштаба, а размеры монокристаллических пленок, которые удается вырастить методом ПФТ, при этом уменьшаются (*табл. 1*). Кристаллы линейных олигофенилов прозрачные. При УФ-освещении кристал-

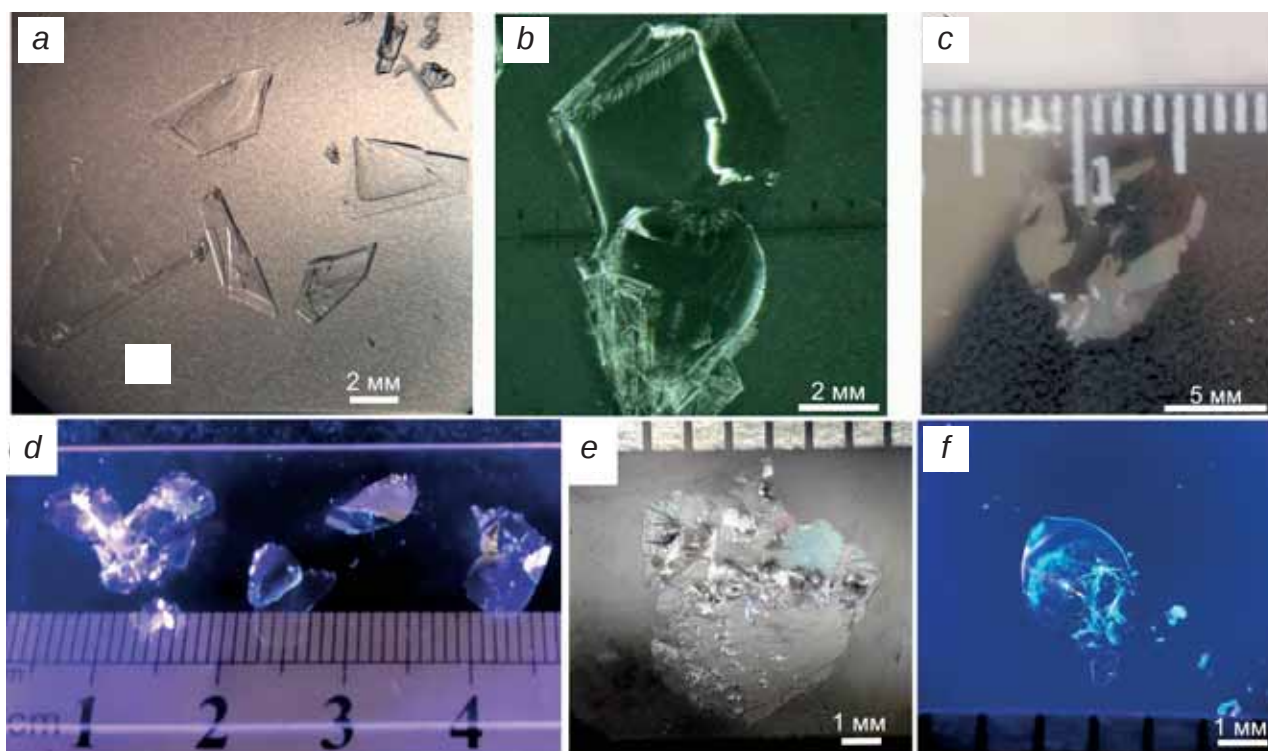


Рис. 2. Выращенные из пара кристаллы: а – 2Р (рост при 0°C); б – монокристаллическая пленка 2Р (рост при 45°C); с – монокристаллическая пленка 3Р; д – кристаллические пленки 4Р (под УФ-освещением); е – кристаллическая пленка 5Р; ф – кристаллы 6Р (под УФ-освещением).

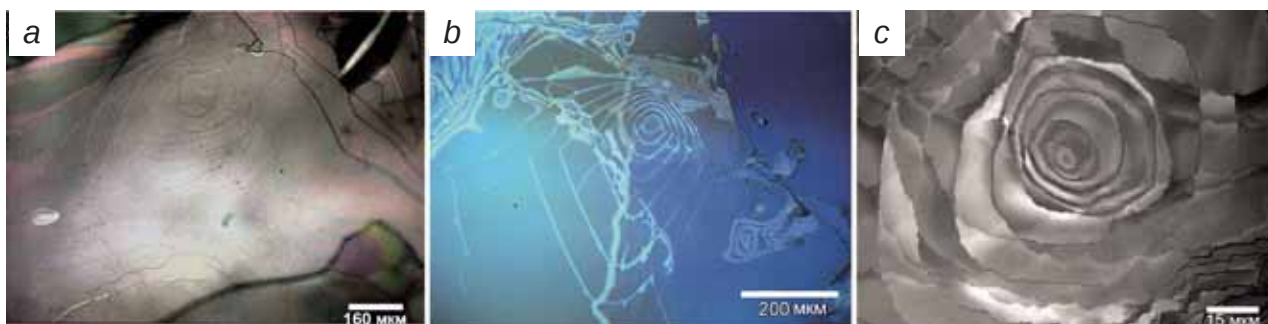


Рис. 3. Участки поверхности развитой грани кристаллов 3Р (а), 4Р (б) и 5Р (с) с винтовыми дислокациями.

лы 4Р, 5Р и 6Р хорошо люминесцируют в синем диапазоне спектра (рис. 2d,f). Коэффициент анизотропии скоростей роста ζ кристаллических пленок, определенный как отношение толщины H_m к длине L_m наиболее крупных образцов кристаллов, находится в интервале значений 10^{-3} – 10^{-4} (табл. 1).

На поверхности крупных монокристаллических пленок, как правило, наблюдаются скопления дислокационных спиралей роста относительно больших размеров (рис. 3), которые задают на поверхности развитой грани кристаллов ступенчатую морфологию. В качестве примера рассмотрим приведенное на рис. 3с конфокальное изображение спирали роста на поверхности кристалла 5Р. Высота ступени спирали около 80 нм, а средняя ширина витка 10 мкм. Таким образом, послойный рост кристаллов линейных олигофенилов в условиях роста из пара в градиентном тепловом поле в основном происходит по дислокационному механизму.

С увеличением числа n ароматических колец в составе молекулы средняя продольная скорость роста V_L кристаллов из пара в градиентном тепловом поле снижается по экспоненциальному закону (рис. 4, табл. 1).

Рост в двузонном тепловом поле. В ростовых экспериментах

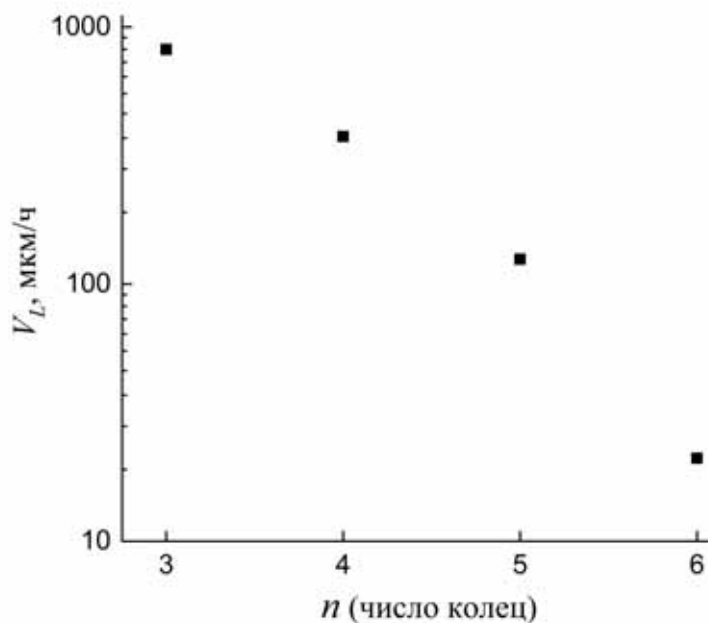


Рис. 4. Зависимость средней продольной скорости роста кристаллов линейных олигофенилов в однозонном градиентном температурном поле от числа ароматических колец.

температура горячей зоны (T_1) была неизменна и составляла: для 3Р – 433 К, для 4Р – 523 К, для 5Р – 583 К, для 6Р – 673 К. Температуру холодной зоны (T_2), как правило, варьировали с шагом 10 К. Период роста был $\tau=15$ ч, за исключением 5Р, для которого $\tau=62$ ч. В данных условиях интенсивный рост кристаллов происходит на границах смежных тепловых режимов: между горячей и холодной зонами и за их внешними пределами (рис. 5) [14]. С изменением перепада температур $\Delta T_{1,2}=T_1-T_2$ происходит изменение картины осаждения кристаллов в промежуточной области между зонами: с ростом величины $\Delta T_{1,2}$ увеличивается концентрация осажденных кристаллов. В ходе проведенных экспериментов не удалось получить крупные образцы отдельных кристаллов п-терфенила и п-кватерфенила. Тем не менее выявлено, что при небольшой разнице тем-



Рис. 5. Фотоизображения ростовой трубки после ряда экспериментов по росту кристаллов п-терфенила в двузонном тепловом поле при различных значениях $\Delta T_{1,2}$ (в К) ($T_1=433$ К).

ператур $\Delta T_{1,2}$ между горячей и холодной зонами для данных соединений достигаются наиболее благоприятные условия роста для отдельно расположенных кристаллов.

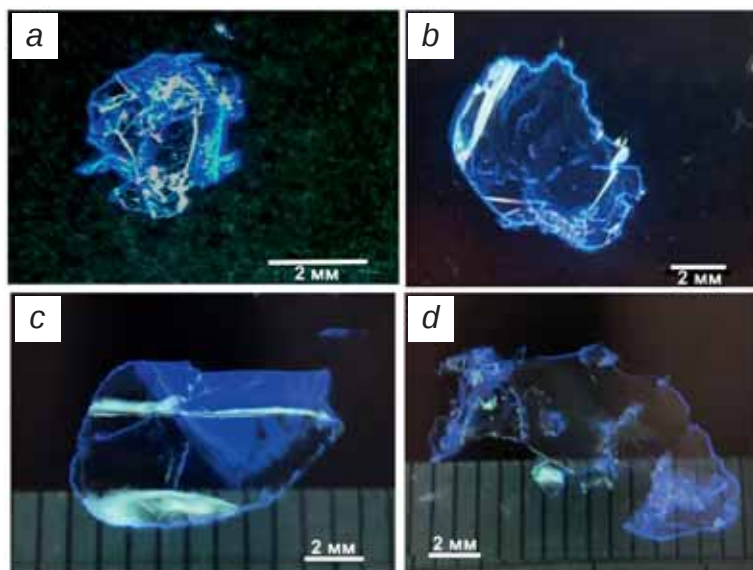


Рис. 6. Фотоизображения под УФ-освещением кристаллических пленок *n*-квинкифенила при различных значениях $\Delta T_{1,2}$: 50 (a), 60 K (b) и 70 K (c, d).

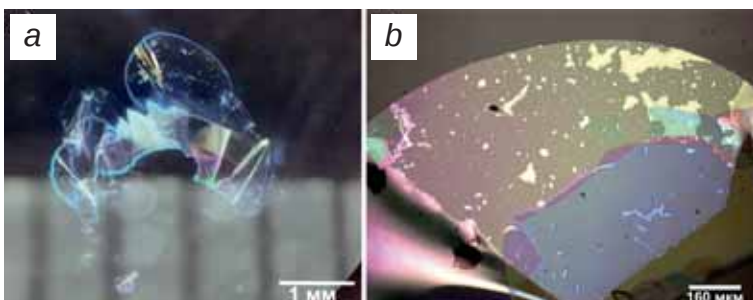


Рис. 7. Кристаллическая пленка *n*-сексифенила под УФ-освещением (a) и увеличенное изображение поверхности ее краевого участка в отраженных лучах (b).

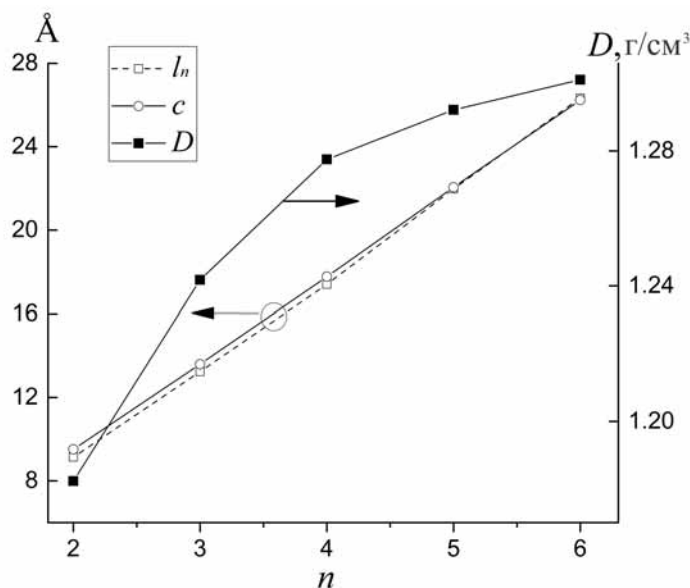


Рис. 8. Графики зависимости длины молекулы l_n , параметра решетки c и плотности кристаллов D линейных олигофенилов от числа n фенильных колец.

Для соединений 5Р и 6Р при выращивании кристаллов в двухзонном тепловом поле удалось получить лучшие результаты в сравнении с ростом в однозонном градиентном температурном поле. На рис. 6 представлены образцы сформированных между зонами 1 и 2 отдельно стоящих кристаллов 5Р, выращенных при разных перепадах температур $\Delta T_{1,2}$. При выращивании кристаллов 5Р все пространство между зонами покрывалось тонким поликристаллическим слоем, на котором образовывались крупные кристаллические пленки. При снижении температуры T_2 размеры полученных кристаллов увеличивались. Наиболее крупные образцы кристаллических пленок, размеры которых достигали 10–15 мм в длину, были получены при $\Delta T_{1,2}=70$ K (рис. 6с,д). В данном случае средняя линейная скорость роста наиболее крупного кристалла 5Р вдоль развитой грани составляла 195 мкм/ч, что в ~1.5 раза выше, чем в условиях однозонного градиентного температурного поля (табл. 1).

Наиболее крупная кристаллическая пленка 6Р длиной около 3 мм была выращена при $\Delta T_{1,2}=100$ K (рис. 7а). Полученная пленка обладает гладкой поверхностью, благодаря чему хорошо ламинируется на гладкие диэлектрические подложки за счет сил электростатического взаимодействия (рис. 7б). Средняя скорость роста представленного кристалла 6Р вдоль развитой грани составила 200 мкм/ч, что почти в 10 раз превосходит среднюю скорость роста кристаллов данного вещества в условиях однозонного градиентного температурного поля (табл. 1).

Анализ кристаллического строения

Уточнение структуры кристаллов методами РСА. При комнатной температуре кристаллы исследуемых линейных олигофенилов являются изоструктурными соединениями с моноклинной гр. гр.

$P 2_1/a$ ($Z=2$) [17–21]. Подобие структур заключается в соответствии друг другу параметров ячейки a и b в пределах 1.5%, а значение параметра c пропорционально длине молекулы (ось молекулы сонаправлена с осью c) (рис. 8). Плотность кристаллов D с ростом числа колец в составе молекулы увеличивается нелинейно (рис. 8).

Структурно кристаллы линейных олигофенилов представляют собой стопки эквивалентных по трансляционной симметрии вдоль оси c плотнейших монослоев, параллельных плоскости (001) (рис. 9а). К плоскости монослоя молекулы наклонены под углом χ , изменяющимся в пределах $72\div 73^\circ$ от соединения к соединению (рис. 9а). Внутри плотнейших монослоев молекулы упакованы в «паркетно-елочном» порядке с углом укладки рядов ϕ (англ. herringbone angle) (рис. 9б), имеющим значения в пределах $110\text{--}113$ град (табл. 2). Молекулы олигофенилов характеризуются гибкой конформацией из-за наличия вращательных степеней свободы относительно —C—C— связей между фенильными группами. Согласно литературным сведениям, при комнатной температуре

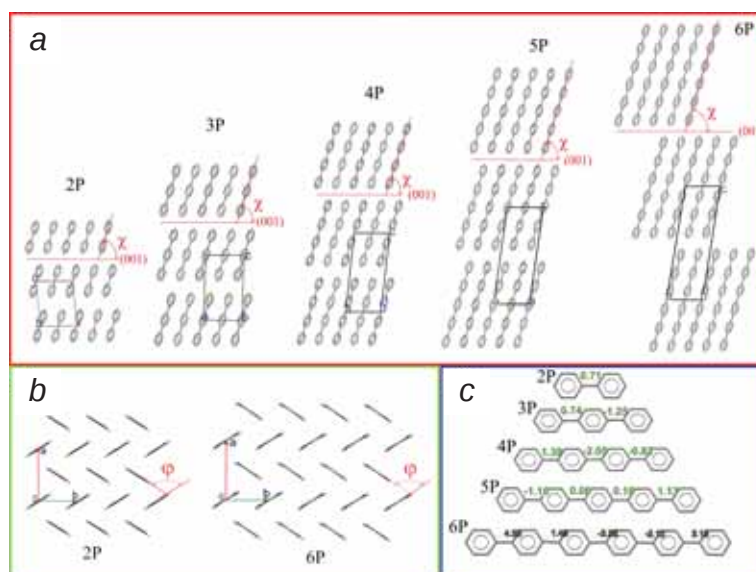


Рис. 9. Кристаллическая структура линейных олигофенилов при 295 К: а – вид структуры в проекции на плоскость (010); б – проекции структуры дифенила и p -сексифенила на плоскость (001); в – конформации молекул в кристаллах с указанием значений торсионных углов между фенильными группами.

фенильные группы молекул слегка разориентированы друг относительно друга, но в целом конформация близка к плоской (рис. 9с).

При низких температурах имеют место структурные фазовые переходы в низкосимметричную триклинную форму, при этом конформация молекулы перестает быть плоской и торсионные углы между соседними фенильными группами достигают значений более 20 град [11, 15, 22]. Как показывают квантово-химические расчеты, внутримолекулярный потенциал у молекул nP имеет минимум для существенно неплоской конформации [20, 23]. Надо полагать, что конкуренция сил внутри- и меж-

Таблица 2. Характеристики структуры кристаллов линейных олигофенилов

nP	T , К	Сингония пр. гр. Z	a , Å b , Å c , Å	α , град β , град γ , град	V , Å ³ D , г/см ³ h_{001} , Å	l , Å	χ , град ϕ , град
2P	100 [21]	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	72.9 112.8
3P	295 [15]	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
4P	295 [16]	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
5P	295 [11]	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
6P	295 [20]	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	72.7 110.7

Примечание. D – рентгенографическая плотность кристаллов; h_{001} – расчетное межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (001) ($h_{001} = c \cdot \sin(\beta)$ для моноклинной ячейки); l – длина молекулы; χ – угол наклона молекул к плоскости монослоя (001); ϕ – угол «паркетно-елочной» упаковки молекул внутри плотнейшего монослоя (001).

молекулярных взаимодействий в кристаллах при низких температурах и обуславливает наличие полиморфных фазовых переходов, которые, стоит заметить, остаются еще слабоизученными.

Кристаллографические характеристики выращенных из растворов кристаллов 3P, 4P и 5P при 295 К [11, 15, 16], а также кристаллов 2P [21] и 6P [20] представлены в табл. 2. Полученные нами в этих условиях результаты хорошо согласуются с литературными сведениями.

Выращенные методом ПФТ образцы кристаллов сантиметрового масштаба были исследованы на дифрактометре Miniflex 600 для установления соответствия их структуры данным, представленным в табл. 2. На рис. 10 приведены рентгеновские дифрактограммы кристаллов линейных олигофенилов, полученные при отражении рентгеновского пучка от развитой грани (001). Все дифрактограммы представляют собой набор узких пиков, расположенных вдоль горизонтальной оси приблизительно кратно соответствующему углу $2\theta_{001}$ (табл. 3).

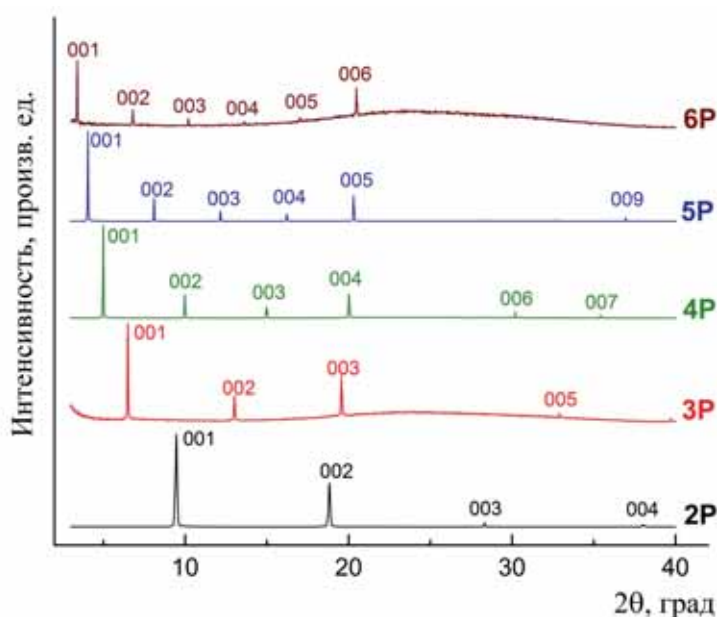


Рис. 10. Спектры рентгенодифракционных отражений от развитой поверхности монокристаллических пленок исследуемых линейных олигофенилов.

Таблица 3. Угловые положения дифракционных максимумов и соответствующие им межплоскостные расстояния h_{001} для монокристаллических пленок линейных олигофенилов

nP	2P	3P	4P	5P	6P
$2\theta_{001}$, град	9.47	6.48	5.00	4.06	3.40
h_{001} , Å	9.3	13.6	17.6	21.7	26.0

Сравнение полученных результатов с данными монокристаллических рентгеноструктурных исследований показало, что наблюдаемая дифракционная картина для всех исследуемых олигофенилов является результатом

отражения от системы плотнейших монослоев, параллельных плоскости (001) (рис. 10). Значения межплоскостных расстояний h_{001} , или толщин данных монослоев, рассчитанные по формуле Вульфа – Брэгга для значения $2\theta_{001}$, приведены в табл. 3. Как видно, значения h_{001} согласуются с результатами монокристаллического рентгеноструктурного анализа (табл. 2).

Заключение

Для линейных олигофенилов определены условия выращивания кристаллов сантиметрового масштаба при использовании метода парового физического транспорта. Исследования по выращиванию кристаллов в двузонном поле температур показали существенное улучшения ростовых характеристик для высших олигофенилов (5P и 6P) в сравнении с ростом в однозонном градиентном тепловом поле. Для данных соединений в горизонтальной ростовой печи с двузонным тепловым полем впервые получены образцы пленочных кристаллов с рекордными размерами, достигающими 15 и 3 мм в длину соответственно. Послойный рост крупных кристаллов в условиях осаждения из пара в основном происходит по дислокационному механизму. Установленные для кристаллов исследуемых соединений методом рентгеновской дифракции значения толщины h_{001} плотнейших молекулярных монослоев в ориентации плоскости (001) находятся в согласии с литературными сведениями по их кристаллическому строению при комнатной температуре. Разработанные методы получения крупномасштабных монокристаллических пленок высших олигофенилов (4P, 5P, 6P) позволяют развить подходы к изготовлению на их основе перспективных оптоэлектронных устройств, стабильных в широком температурном интервале.

Литература

1. W. Ried, D. Freitag
Angew. Chemie, 1968, **80**, 932. DOI: 10.1002/ange.19680802203.
2. Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин
Органические люминофоры, СССР, Москва, Химия, 1984, 336 с.
3. J. B. Birks
The Theory and Practice of Scintillation Counting, USA, NY, Pergamon Press Ltd, 1967, 662 pp.
4. M. De Gerone, M. Biasotti, V. Ceriale, D. Corsini, F. Gatti, A. Orlando, G. Pizzigoni
Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., 2016, **824**, 192. DOI: 10.1016/j.nima.2015.11.021.
5. J. Stampfl, S. Tasch, G. Leising, U. Scherf
Synth. Met., 1995, **71**, 1995. DOI: 10.1016/0379-6779(94)03195-C.
6. A. Piaggi, G. Lanzani, G. Bongiovanni, A. Mura, W. Graupner, F. Meghdadi, G. Leising, M. Nisoli
Phys. Rev. B, 1997, **56**, 10133. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.10133.
7. N.I. Nijegorodov, W.S. Downey, M.B. Danailov
Spectrochim. Acta: Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2000, **56**, 783. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00167-5.
8. A.A.A. Darwish
Infrared Phys. Technol., 2017, **82**, 96. DOI: 10.1016/j.infrared.2017.03.004.
9. R. Resel, M. Koini, J. Novak, S. Berkebile, G. Koller, M. Ramsey
Crystals, 2019, **9**, 1. DOI: 10.3390/cryst9070373.
10. M. Hollerer, S. Pachmajer, D. Lüftner B. Butej, E.M. Reinisch, P. Puschnig, G. Koller, M.G. Ramsey, M. Sterrer
Surf. Sci., 2018, **678**, 149. DOI: 10.1016/j.susc.2018.04.017.
11. V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, M.S. Lysnikova, A.A. Kulishov, A.E. Voloshin, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko
Crystals, 2020, **10**, 363. DOI: 10.3390/cryst10050363.
12. В.А. Постников, А.А. Кулишов, О.В. Борщев, Е.А. Свидченко, Н.М. Сурин
Поверхность. рентг., синхр. и нейтр. исп., 2021, **1**, 28. DOI: 10.31857/s1028096021010131.
13. В.А. Постников, А.А. Кулишов, М.С. Ляникова, Г.А. Юрасик, А.С. Степко, П.В. Лебедев-Степанов, О.В. Борщев
Журн. физ. химии, 2021, **95**, 1101. DOI: 10.31857/s0044453721070220.
14. V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, G.A. Yurasik, N.I. Sorokina, T.A. Sorokin, V.V. Grebenev
Crystals, 2023, **13**, 999. DOI: 10.3390/cryst13070999.
15. В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, А.А. Кулишов, Р.И. Сокольников, М.С. Ляникова, В.В. Гребенев, О.В. Борщев, М.С. Скоротецкий, Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, С.А. Пономаренко, А.Э. Волошин
Кристаллография, 2018, **63**, 801. DOI: 10.1134/s0023476118050247.
16. В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.В. Гребенев, М.С. Ляникова, О.В. Борщев, Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, С.А. Пономаренко, А.Э. Волошин
Кристаллография, 2018, **1**, 152. DOI: 10.7868/s0023476118010150.
17. J. Trotter
Acta Crystallogr., 1961, **14**, 1135. DOI: 10.1107/s0365110x6100334x.
18. H.M. Rietveld, E.N. Maslen, C.J.B. Clews
Acta Crystallogr. Sect. B., 1970, **26**, 693. DOI: 10.1107/s0567740870003023.
19. Y. Delugeard, J. Desuche, J.L. Baudour
Acta Crystallogr. Sect. B., 1976, **32**, 702. DOI: 10.1107/s0567740876003828.
20. K.N. Baker, A.V. Fratini, T. Resch, H.C. Knachel, W.W. Adams, E.P. Socci, B.L. Farmer
Polymer, 1993, **34**, 1571. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90313-Y.
21. B. Landeros-Rivera, V. Jancik, R. Moreno-Esparza, D. Martínez Otero, J. Hernández-Trujillo
Chem. Eur. J., 2021, **27**, 11912. DOI: 10.1002/chem.202101490.
22. J.-L. Baudour, Y. Delugeard, P. Rivet
Acta Crystallogr. Sect. B., 1978, **34**, 625. DOI: 10.1107/s0567740878003647.
23. H. Cailleau, J. L. Baudour, J. Meinel, A. Dworkin, F. Moussa, C.M.E. Zeyen
Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, **69**, 7. DOI: 10.1039/DC9806900007.

English

Peculiarities of Crystal Growth of Linear Oligophenylys from Vapor*

Artem A. Kulishov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
17a Butlerov Str., Moscow, 117342, Russia
adakyla1255@gmail.com

Valery A. Postnikov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
17a Butlerov Str., Moscow, 117342, Russia
postva@yandex.ru

Abstract

The peculiarities of formation and growth of crystals of linear oligophenylys (from diphenyl to p-sexiphenyl) under conditions of physical vapor transport have been investigated. Two structural variants of horizontal growth furnaces were used to study the crystal growth processes: single-zone with a gradient temperature field (classic type) and with two temperature zones. Optimal conditions for growing crystals on a scale of 0.1 to 1 cm were determined for the studied compounds. It was found that under conditions of a two-zone temperature field, at certain temperature difference values between the hot and cold zones, it is possible to obtain larger crystals of better morphological quality compared to growth under conditions of a single-zone gradient thermal field. The crystal structure of the grown single crystalline films was investigated using X-ray diffraction methods.

Keywords: linear oligophenylys, crystal growth, physical vapor transport, X-ray diffraction, crystal structure.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-32-90145).

Images & Tables

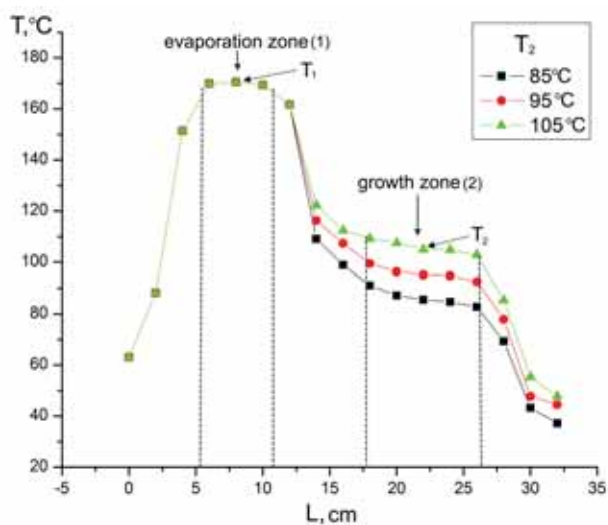


Fig. 1. Temperature profiles inside the growth tube at different temperatures of the cold zone T_2 .

Table 1. Crystal growth parameters of linear oligophenyls from vapor in a one-zone gradient temperature field: T_s is the temperature of the substance source, τ is the growth period, L_m and H_m are length and thickness, respectively, of the largest crystal in the experiment, V_L is the average longitudinal growth rate of the largest crystal in the experiment ($V_L = L_m/\tau$), ζ is the crystal growth anisotropy coefficient ($\zeta = H_m/L_m$)

nP	T_s, K	τ, h	L_m, mm	$H_m, \mu m$	$V_L, \mu m/h$	$\zeta \cdot 10^4$
2P	318	48	22	205	458	92
3P	438	22	18	43	818	24
4P	523	48	18	83	375	46
5P	583	64	8	15	125	19
6P	618	144	3	8	21	26

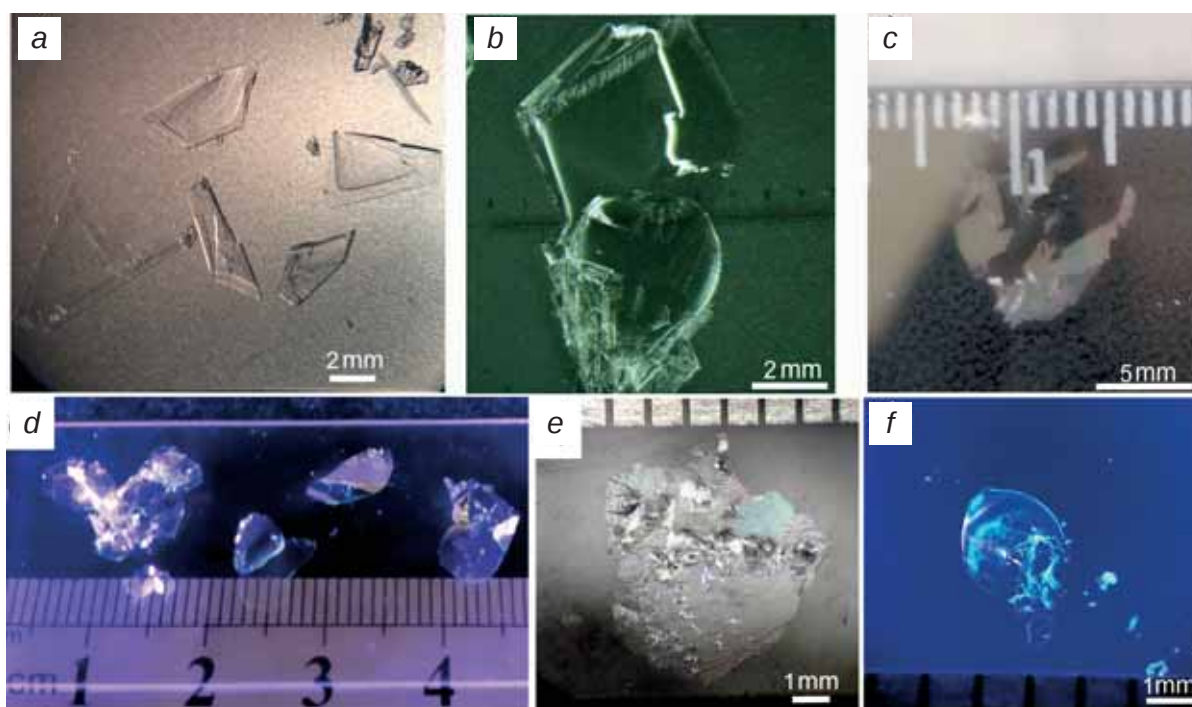


Fig. 2. Crystals grown from vapor: a – 2P (growth at 0°C); b – 2P single crystalline film (growth at 45°C); c – 3P single crystalline film; d – crystalline films 4P (under UV); e – 5P crystalline film; f – 6P crystals (under UV).

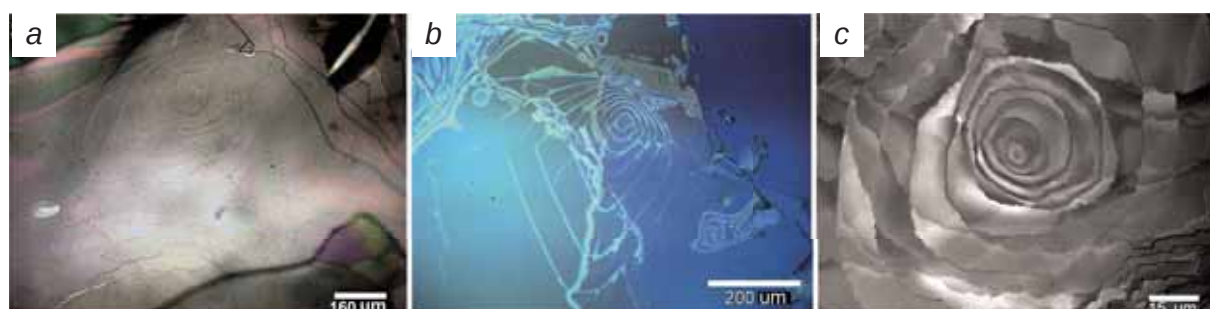


Fig. 3. Areas of the surface of a developed face of 3P (a), 4P (b) and 5P (c) crystals with screw dislocations.

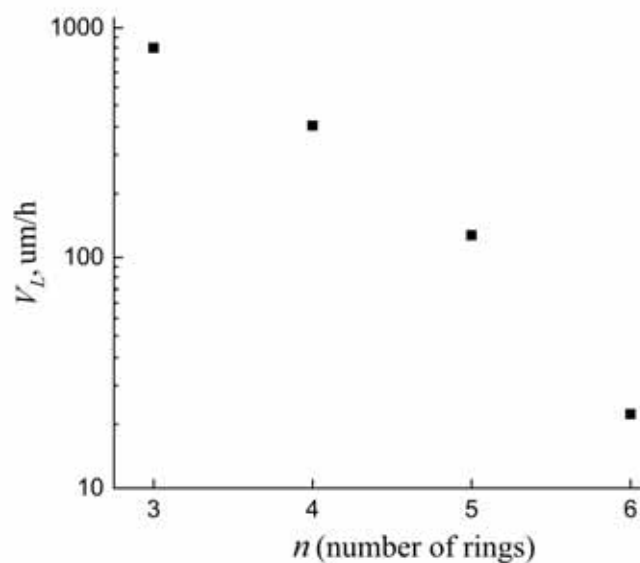


Fig. 4. Dependence of the average longitudinal growth rate of crystals of linear oligophenyls in a single-zone gradient temperature field on the number of aromatic rings.

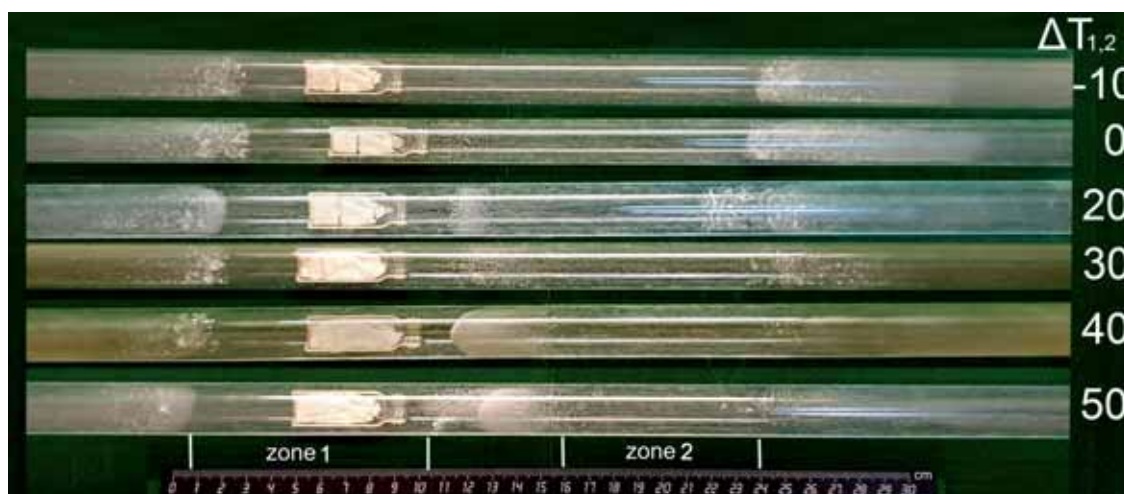


Fig. 5. Photographic images of a growth tube after a series of experiments on the growth of *p*-terphenyl crystals in a two zone thermal field at various $\Delta T_{1,2}$ values (in K) ($T_1=433$ K).

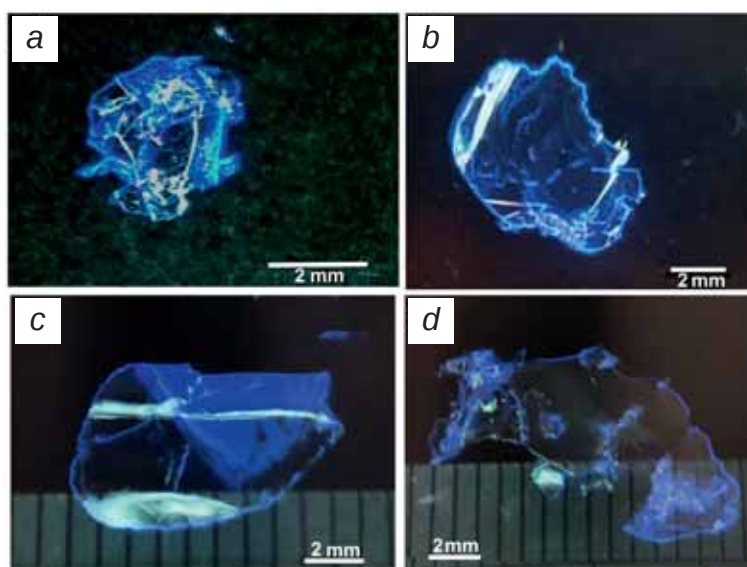


Fig. 6. Photographic images under UV illumination of crystalline films of *p*-quinquephenyl at different $\Delta T_{1,2}$ values: 50 K (a), 60 K (b) and 70 K (c, d).

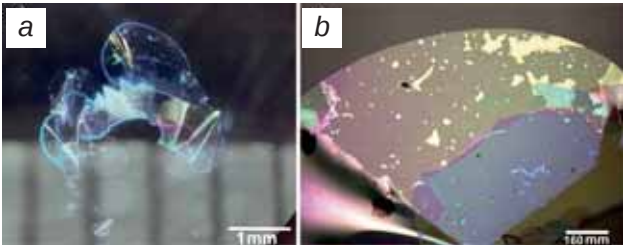


Fig. 7. Crystalline film of p-sexyphenyl under UV illumination (a) and a magnified image of the surface of its edge section in reflected rays (b).

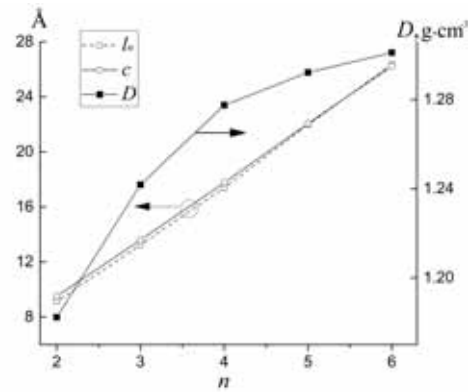


Fig. 8. Graphs of the dependence of the molecular length l_n , lattice parameter c and crystal density D of linear oligophenyls on the number n of phenyl rings.

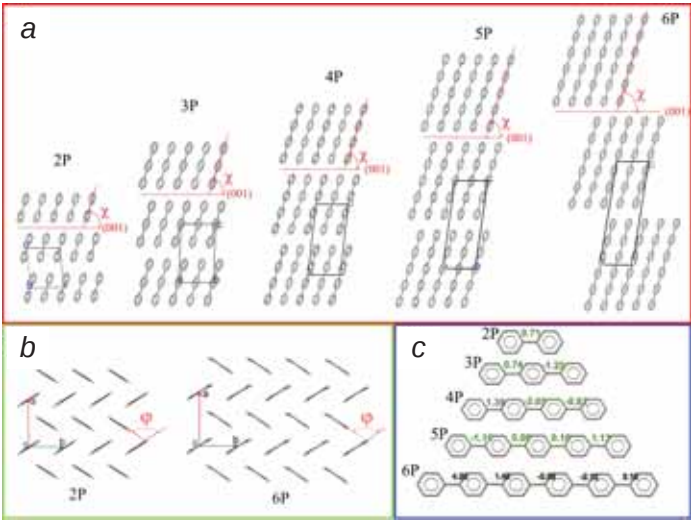


Fig. 9. Crystal structure of linear oligophenyls at 295 K: a – view of the structure in projection onto the (010) plane; b – projections of the structure of biphenyl and p-sexyphenyl onto the (001) plane; c – conformations of molecules in crystals, indicating the values of torsion angles between phenyl groups.

Table 2. Crystal structure characteristics of linear oligophenyls

nP	T, K	Syngony Sp. gr. Z	$a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град}$ $\beta, \text{град}$ $\gamma, \text{град}$	$V_p, \text{\AA}^3$ $D, \text{г/см}^3$ $h_{001}, \text{\AA}$	$l_n, \text{\AA}$	$\chi, \text{град}$ $\Phi, \text{град}$
2P	100 [21]	Monoclinic $P 2_1/a$ 2	7.8441 5.5793 9.4441	90.0 94.081 90.0	412.269 1.242 9.4	9.3	72.9 112.8
3P	295 [15]	Monoclinic $P 2_1/a$ 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
4P	295 [16]	Monoclinic $P 2_1/a$ 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
5P	295 [11]	Monoclinic $P 2_1/a$ 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
6P	295 [20]	Monoclinic $P 2_1/a$ 2	8.091 5.568 26.241	90.0 98.17(2) 90.0	1170.2 1.3011 26.0	26.3	72.7 110.7

Note. D is the radiographic density of crystals; h_{001} is the calculated interplanar distance for the family of planes (001) ($h_{001}=c\cdot\sin(\beta)$ for a monoclinic cell); l_n is the length of the molecule; χ is the angle of inclination of molecules to the plane of the monolayer (001); Φ is the “herringbone” angle of molecules packing inside the densest monolayer (001).

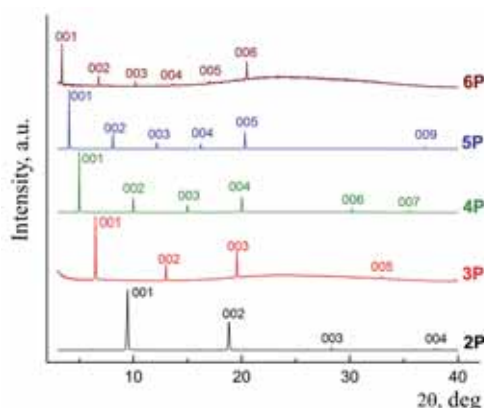


Fig. 10. Spectra of X-ray diffraction reflections from the developed surface of single crystalline films of the studied linear oligophenyls.

Table 3. Angular positions of diffraction maxima and the corresponding interplanar distances h_{001} for single crystalline films of linear oligophenyls

nP	2P	3P	4P	5P	6P
$2\theta_{001}$, deg	9.47	6.48	5.00	4.06	3.40
h_{001} , Å	9.3	13.6	17.6	21.7	26.0

References

1. W. Ried, D. Freitag
Angew. Chemie, 1968, **80**, 932. DOI: 10.1002/ange.19680802203.
2. Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин
Органические люминофоры, СССР, Москва, Химия, 1984, 336 с.
3. J.B. Birks
The Theory and Practice of Scintillation Counting, USA, NY, Pergamon Press Ltd, 1967, 662 pp.
4. M. De Gerone, M. Biasotti, V. Ceriale, D. Corsini, F. Gatti, A. Orlando, G. Pizzigoni
Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., 2016, **824**, 192.
DOI: 10.1016/j.nima.2015.11.021.
5. J. Stampfl, S. Tasch, G. Leising, U. Scherf
Synth. Met., 1995, **71**, 1995.
DOI: 10.1016/0379-6779(94)03195-C.
6. A. Piaggi, G. Lanzani, G. Bongiovanni, A. Mura, W. Graupner, F. Meghdadi, G. Leising, M. Nisoli
Phys. Rev. B, 1997, **56**, 10133.
DOI: 10.1103/PhysRevB.56.10133.
7. N.I. Nijegorodov, W.S. Downey, M.B. Danailov
Spectrochim. Acta: Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2000, **56**, 783.
DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00167-5.
8. A.A.A. Darwish
Infrared Phys. Technol., 2017, **82**, 96.
DOI: 10.1016/j.infrared.2017.03.004.
9. R. Resel, M. Koini, J. Novak, S. Berkebile, G. Koller, M. Ramsey
Crystals, 2019, **9**, 1. DOI: 10.3390/cryst9070373.
10. M. Hollerer, S. Pachmajer, D. Lüftner B. Butej, E.M. Reinisch, P. Puschnig, G. Koller, M.G. Ramsey, M. Sterrer
Surf. Sci., 2018, **678**, 149.
DOI: 10.1016/j.susc.2018.04.017.
11. V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, M.S. Lyasnikova, A.A. Kulishov, A.E. Voloshin, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko
Crystals, 2020, **10**, 363. DOI: 10.3390/cryst10050363.
12. V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, O.V. Borshchev, E.A. Svidchenko, N.M. Surin
J. Surf. Investig., 2021, **15**(1), 28. DOI: 10.1134/S1027451021010134.
13. V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, M.S. Lyasnikova, G.A. Yurasik, A.S. Stepko, P.V. Lebedev-Stepanov, O.V. Borshchev
Russ. J. Phys. Chem. A, 2021, **95**, 1461.
DOI: 10.1134/S0036024421070220.
14. V.A. Postnikov, A.A. Kulishov, G.A. Yurasik, N.I. Sorokina, T.A. Sorokin, V.V. Grebenev
Crystals, 2023, **13**, 999. DOI: 10.3390/cryst13070999.
15. V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva, A.A. Kulishov, R.I. Sokolnikov, M.S. Lyasnikova, V. V. Grebenev, O.V. Borshchev, M.S. Skorotcky, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko, A.E. Voloshin
Crystallogr. Reports, 2018, **63**, 819.
DOI: 10.1134/S1063774518050243.
16. V.A. Postnikov, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva, V.V. Grebenev, M.S. Lyasnikova, O.V. Borshchev, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, S.A. Ponomarenko, A.E. Voloshin
Crystallogr. Reports, 2018, **63**, 152. DOI: 10.1134/S1063774518010157.
17. J. Trotter
Acta Crystallogr., 1961, **14**, 1135. DOI: 10.1107/s0365110x6100334x.
18. H.M. Rietveld, E.N. Maslen, C.J.B. Clews
Acta Crystallogr. Sect. B., 1970, **26**, 693.
DOI: 10.1107/s0567740870003023.
19. Y. Delugeard, J. Desuche, J.L. Baudour
Acta Crystallogr. Sect. B, 1976, **32**, 702.
DOI: 10.1107/s0567740876003828.
20. K.N. Baker, A.V. Fratini, T. Resch, H.C. Knachel, W.W. Adams, E.P. Socci, B.L. Farmer
Polymer, 1993, **34**, 1571. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90313-Y.
21. B. Landeros-Rivera, V. Jancik, R. Moreno-Esparza, D. Martínez Otero, J. Hernández-Trujillo
Chem. Eur. J., 2021, **27**, 11912. DOI: 10.1002/chem.202101490.
22. J.-L. Baudour, Y. Delugeard, P. Rivet
Acta Crystallogr. Sect. B, 1978, **34**, 625.
DOI: 10.1107/s0567740878003647.
23. H. Cailleau, J. L. Baudour, J. Meinel, A. Dworkin, F. Moussa, C.M.E. Zeyen
Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, **69**, 7.
DOI: 10.1039/DC9806900007.